

## OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM

**Publication number:** JP2001126309

**Publication date:** 2001-05-11

**Inventor:** USAMI YOSHIHISA

**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD

**Classification:**

- international: G11B7/24; G11B7/244; G11B7/24; (IPC1-7): G11B7/24

- European:

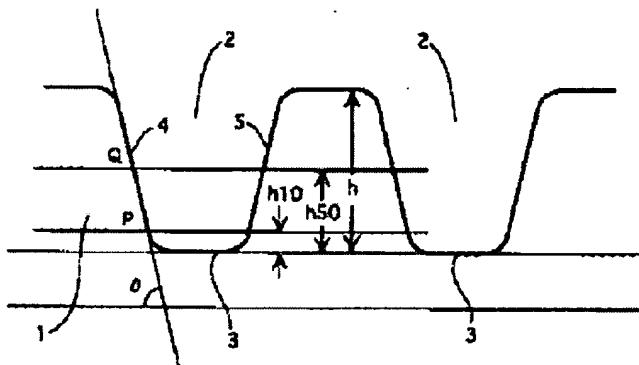
**Application number:** JP19990301536 19991022

**Priority number(s):** JP19990301536 19991022

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2001126309

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an optical information recording medium in which crosstalk hardly occurs and errors are reduced. **SOLUTION:** In the DVD-R type optical information recording medium having a dye recording layer capable of recording information by laser beams on a transparent disk substrate having a recessed groove formed in a spiral shape from the inner peripheral side to the outer peripheral side of the surface and a reflecting layer thereon, the side wall of the groove is inclined so that an angle which is formed by the extension of the line connecting a point on the side wall of the groove at the position of 10% of the depth of the groove from the bottom surface of the recessed groove to a point in the side wall of the groove at the position of 50% of the depth of the groove and a horizontal surface parallel to the bottom surface of the recessed groove falls within the range of 55-85 deg., and moreover the thickness of the dye recording layer within the recessed groove falls within the range of 55-95 nm. The dye recording layer is preferably formed of a cyanine dye or an oxonol dye.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-126309

(P2001-126309A)

(43)公開日 平成13年5月11日 (2001.5.11)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 11 B 7/24

識別記号

5 2 2

5 1 6

5 6 1

F I

C 11 B 7/24

テ-マコト<sup>\*</sup>(参考)

5 2 2 A 5 D 0 2 9

5 1 6

5 6 1 E

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全43頁)

(21)出願番号

特願平11-301536

(22)出願日

平成11年10月22日 (1999.10.22)

(71)出願人 000003201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 宇佐美 由久

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内

(74)代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

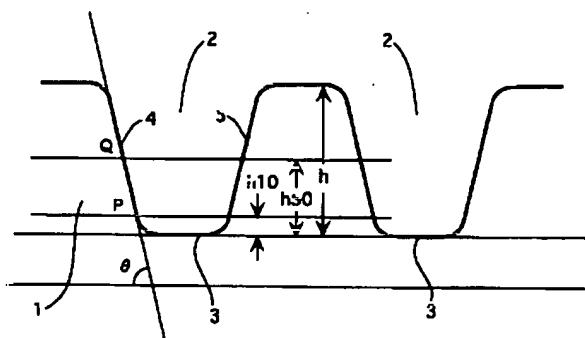
Fターム(参考) 5D029 JA04 JB35 WA01 WB03 WD16

(54)【発明の名称】 光情報記録媒体

(57)【要約】

【課題】 クロストークが生じにくく、エラーの低減した光情報記録媒体を提供すること。

【解決手段】 表面の内周側から外周側にスパイラル状に形成された凹状の溝を有する透明な円盤状基板上に、レーザ光による情報の記録が可能な色素記録層及びこの上に反射層を有するDVD-R型の光情報記録媒体において、該凹状の溝の底面から溝の深さの10%の位置における溝の側壁上の点と溝の深さの50%の位置における溝の側壁上の点とを結ぶ直線の延長と、凹状の溝の底面に水平な面とで形成される角度が、55~85°の範囲となるように溝の側壁が傾斜しており、かつ該凹状の溝内の色素記録層の厚みが55~95nmの範囲にあることを特徴とする光情報記録媒体。色素記録層はシアニン色素又はオキソノール色素から形成されていることが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面の内周側から外周側にスパイラル状に形成された凹状の溝を有する透明な円盤状基板上に、レーザ光による情報の記録が可能な色素記録層及びこの上に反射層を有するDVD-R型の光情報記録媒体において、

該凹状の溝の底面から溝の深さの10%の位置における溝の側壁上の点と溝の深さの50%の位置における溝の側壁上の点とを結ぶ直線の延長と、凹状の溝の底面に水平な面とで形成される角度が、55~85°の範囲となるように溝の側壁が傾斜しており、かつ該凹状の溝内の色素記録層の厚みが55~95nmの範囲にあることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項2】 それぞれ表面の内周側から外周側にスパイラル状に形成された凹状の溝を有する透明な円盤状基板上に、レーザ光による情報の記録が可能な色素記録層及びこの上に反射層を有する二枚の積層体の各々を、もしくは表面の内周側から外周側にスパイラル状に形成された凹状の溝を有する透明な円盤状基板上に、レーザ光による情報の記録が可能な色素記録層及びこの上に反射層を有する積層体と上記円盤状基板に略等しい形状の円盤状保護板と、それぞれ色素記録層側が内側となるように接着剤層を介して貼り合わされてなるDVD-R型の光情報記録媒体において、

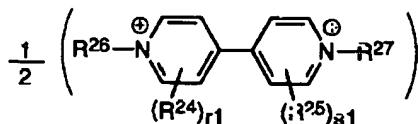
該凹状の溝の底面から溝の深さの10%の位置における溝の側壁上の点と溝の深さの50%の位置における溝の側壁上の点とを結ぶ直線の延長と、凹状の溝の底面に水平な面とで形成される角度が、55~85°の範囲となるように溝の側壁が傾斜しており、かつ該凹状の溝内の色素記録層の厚みが55~95nmの範囲にあることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項3】 色素記録層が、シアニン色素又はオキソノール色素を含有する請求項1又は2に記載の光情報記録媒体。

【請求項4】 色素記録層が、アニオン性色素成分とカチオン性成分とからなるオキソノール色素からなり、該カチオン性成分が、下記の一般式(II-A)で表される化合物である請求項1又は2に記載の光情報記録媒体：

## 【化1】

## -般式(II-A)



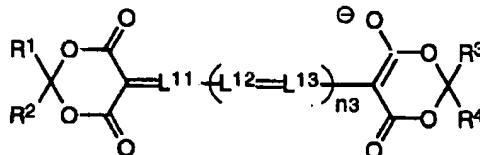
[式中、R<sup>24</sup>及びR<sup>25</sup>は、各々独立に、置換基を表し、R<sup>26</sup>及びR<sup>27</sup>は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基又は複素環基(アリール基又は複素環基は、更に他の環と縮合してもよい)を表し、R<sup>24</sup>とR<sup>25</sup>、R<sup>24</sup>とR<sup>26</sup>、ある

いはR<sup>25</sup>とR<sup>27</sup>はそれぞれ互いに連結して環を形成してもよく、r1及びs1は、各々独立に、0乃至4の整数を表し、そしてr1とs1が、2以上の場合には、複数のR<sup>24</sup>及びR<sup>25</sup>は、各々互いに同じであっても異なっていてもよい]。

【請求項5】 アニオン性色素成分が、下記の一般式(I-2-A)で表される化合物である請求項4に記載の光情報記録媒体：

## 【化2】

## -般式(I-2-A)



[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、L<sup>11</sup>、L<sup>12</sup>、及びL<sup>13</sup>は、各々独立に、置換基を有していてもよいメチル基を表し(但し、L<sup>11</sup>、L<sup>12</sup>、及びL<sup>13</sup>が、置換基を有する場合には、これらのうちの二以上が結合して環を形成していてもよい)、n3は、0乃至3の整数を表し、そして、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、あるいはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>はそれぞれ互いに連結して環を形成してもよい]。

【請求項6】 反射層が、銀もしくは銀の合金からなる層である請求項1乃至5のうちのいずれかの項に記載の光情報記録媒体。

【請求項7】 反射層の上に更に樹脂製保護層が設けられている請求項1乃至6のうちのいずれかの項に記載の光情報記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザ光により情報の記録と読み取りが可能なDVD-R型の光情報記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】レーザ光による一回限りの情報の記録が可能な追記型光情報記録媒体(所謂CD-R型の光ディスク)が実用化されている。CD-R型の光ディスク(以下、単にCD-Rと称する場合がある)は、一般に円盤状基板上に色素からなる記録層及び金属からなる反射層をこの順に設け、更に樹脂からなる保護層が塗布により反射層上にこれを覆うように設けられた構造を有している。

【0003】CD-R型の光ディスクは、昨今の大きな記録容量の要望に対しては充分対応できない。このため、より大きな記録容量を有する光情報記録媒体が求められており、例えば、CD-Rより短波長のレーザ光を用いて記録再生を行うことができる光ディスクとして、追記型DVD(ディジタル・ビデオ・ディスク:DVD-R)が提案されている(例えば、「日経ニューメディ

ア」別冊「DVD」、1995年発行）。この文献には、DVD-R型の光ディスク（以下、単にDVD-Rと称する場合がある）として、照射されるレーザ光のトラッキングのための案内溝（プレグルーブ）がCD-Rに比べて半分以下と狭く形成された透明な円盤状基板上に、有機色素からなる記録層、そして通常は記録層の上に更に反射層および保護層を設けてなる二枚の積層体を、それぞれの該記録層を内側にして接着剤で貼り合わせた構造のDVD-Rが記載されている。上記文献には、二枚で構成される積層体のうち、その一枚を円盤状保護板に代えて、一方の基板のみに記録層、反射層及び保護層を順に設けた構成のDVD-Rの開示もある。

【0004】DVD-Rへの情報の書き込み（記録）及び読み取り（再生）は、可視レーザ光（通常は600～700nmの波長の範囲のレーザ光）を照射することにより行なわれる。即ち、上記波長のレーザ光を光ディスクに照射すると、色素記録層の照射部分がその光を吸収して局所的に温度上昇し、物理的あるいは化学的に変化（例えば、ピットなどの生成）し、その光学的特性が変化することにより情報の記録が行われる。一方、情報の読み取りも通常は、記録用のレーザ光と同じ波長のレーザ光を光ディスクに照射することにより行われ、色素記録層の光学的特性が変化した部位（ピットなどの生成による記録部分）と変化しない部位（未記録部分）との反射率の違いを検出することにより実施される。

【0005】DVD-R型の光ディスクの基板の記録層が設けられる側の表面には、一般にその内周側から外周側に所定のトラックピッチでスパイラル状に凹状の溝（トラッキングガイド、プレグルーブ）が形成されている。DVD-Rの場合には、トラックピッチは通常0.6～1.0μmの範囲で設けられるが、このようにトラックピッチが狭くなってくると、隣り合う溝間でクロストークが発生しやすくなるとの問題がある。特に、凹状の溝の側壁の傾斜角度が比較的なだらかに形成されている場合には、記録時に生成したピットが溝の底面からはみ出し、凹状の溝のランド部にまで及ぶ場合があるため、横方向に広がったピットが生成し易く、再生時には信号の漏れが生じ、クロストークの発生と共に、ジッタ値も上昇し、エラー発生の原因になる。

【0006】上記のような問題に対して、特開平9-198714号公報には、基板の凹状の溝の壁（溝の側壁）を70～85°となるように急な傾斜とし、かつ溝幅を300～370nmとすることで、狭いトラックピッチにも拘わらずクロストークが抑制され、600～700nmの範囲の短波長のレーザ光に対しても良好に信号の記録再生が可能とされる光情報記録媒体（光ディスク）が提案されている。そしてこの光ディスクにおいては、記録層の膜厚が溝部で100～250nm程度であることが好ましいと記載されており、実施例1には、色素として含金属アゾ色素を使用し、溝部膜厚が210n

mと比較的厚く形成されてなる記録層を設けた光ディスクの例が記載されている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者の検討によると、前記特開平9-198714号公報に記載の光情報記録媒体は、凹状の溝の側壁が急傾斜にしているにも拘わらず、色素記録層が比較的厚く形成されているために、クロストークを充分に抑制できず、その結果、エラーが発生しやすいことが判明した。従って、本発明の目的は、クロストークが生じにくく、エラーの低減した光情報記録媒体を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者の研究により、凹状の溝の側壁の角度を急な傾斜にすると共に、凹状の溝内の色素記録層の厚みを、特に感度、変調度などの性能の低下が殆ど生じない範囲で薄くすることで、狭いトラックピッチにも拘わらず、クロストークが生じにくく、エラーの発生が抑制された光情報記録媒体を製造できることが見出された。特に本発明者の研究では、記録材料として特定の色素を用いることで記録再生特性に殆ど影響なく薄い色素記録層を形成できることがわかった。このようにクロストークが抑制される理由は明らかではないが、薄い色素記録層とすることで、レーザ光をより狭い領域に照射することができ、その領域のみの温度を上昇させることができる。その結果、小さなピットの生成が可能となり、横方向への広がりの少ないピットが生成されるためと考えられる。更に溝の側壁の傾斜角度を急にしてあるために、レーザ光の照射により温度が上昇してもその部分の色素の溶解物が溝の外に広がりにくくなり、隣接する溝への影響も回避されるためと考えられる。

【0009】本発明は、表面の内周側から外周側にスパイラル状に形成された凹状の溝を有する透明な円盤状基板上に、レーザ光による情報の記録が可能な色素記録層及びこの上に反射層を有するDVD-R型の光情報記録媒体において、該凹状の溝の底面から溝の深さの10%の位置における溝の側壁上の点と溝の深さの50%の位置における溝の側壁上の点とを結ぶ直線の延長と、凹状の溝の底面に水平な面とで形成される角度（以下、単に側壁の傾斜角度と称する場合がある）が、55～85°の範囲となるように溝の側壁が傾斜しており、かつ該凹状の溝内の色素記録層の厚みが55～95nmの範囲にあることを特徴とする光情報記録媒体にある。

【0010】また、本発明は、それぞれ表面の内周側から外周側にスパイラル状に形成された凹状の溝を有する透明な円盤状基板上に、レーザ光による情報の記録が可能な色素記録層及びこの上に反射層を有する二枚の積層体の各々を、もしくは表面の内周側から外周側にスパイラル状に形成された凹状の溝を有する透明な円盤状基板上に、レーザ光による情報の記録が可能な色素記録層及

びこの上に反射層を有する積層体と上記円盤状基板に略等しい形状の円盤状保護板とを、それぞれ色素記録層側が内側となるように接着剤層を介して貼り合わされてなるDVD-R型の光情報記録媒体において、該凹状の溝の底面から溝の深さの10%の位置における溝の側壁上の点と溝の深さの50%の位置における溝の側壁上の点とを結ぶ直線の延長と、凹状の溝の底面に水平な面とで形成される角度が、55~85°の範囲となるように溝の側壁が傾斜しており、かつ該凹状の溝内の色素記録層の厚みが55~95nmの範囲にあることを特徴とする光情報記録媒体もある。

【0011】本発明のDVD-R型の光情報記録媒体は以下の態様であることが好ましい。

(1) 凹状の溝のトラックピッチが、0.5~1.0μm(更に好ましくは、0.6~0.9μm、特に好ましくは、0.7~0.8μm)の範囲にある光情報記録媒体。

(2) 凹状の溝の側壁の傾斜角度が60~80°の範囲にある光情報記録媒体。

(3) 凹状の溝の幅(半値幅)が、100~600nm(更に好ましくは、200~500nm、特に好ましくは、250~400nm)の範囲にある光情報記録媒体。

(4) 凹状の溝の深さが、50~250nm(更に好ましくは、80~220nm、特に好ましくは、100~200nm)の範囲にある光情報記録媒体。

【0012】(5) 凹状の溝内の色素記録層の厚みが60~95nm(更に好ましくは、65~93nm)の範囲にある光情報記録媒体。

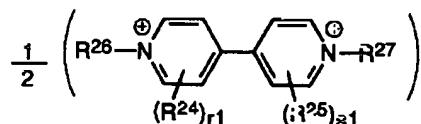
(6) 色素記録層が、シアニン色素又はオキソノール色素を含有する光情報記録媒体。

(7) 色素記録層が、アニオン性色素成分とカチオン性成分とからなるオキソノール色素からなり、該カチオン性成分が、下記の一般式(II-A)で表される化合物である光情報記録媒体：

【0013】

【化3】

-般式(II-A)



【0014】(式中、R<sup>24</sup>及びR<sup>25</sup>は、各々独立に、置換基を表し、R<sup>26</sup>及びR<sup>27</sup>は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基又は複素環基(アリール基又は複素環基は、更に他の環と縮合してもよい)を表し、R<sup>24</sup>とR<sup>25</sup>、R<sup>24</sup>とR<sup>26</sup>、あるいはR<sup>25</sup>とR<sup>27</sup>はそれぞれ互いに連結して環を形成してもよく、r<sub>1</sub>及びs<sub>1</sub>は、各々独立に、

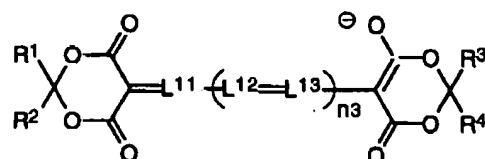
0乃至4の整数を表し、そしてr<sub>1</sub>とs<sub>1</sub>が、2以上の場合には、複数のR<sup>24</sup>及びR<sup>25</sup>は、各々互いに同じであっても異なっていてもよい)。

(8) アニオン性色素成分が、下記の一般式(I-2-A)で表される化合物である光情報記録媒体：

【0015】

【化4】

-般式(I-2-A)



【0016】(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、L<sup>11</sup>、L<sup>12</sup>、及びL<sup>13</sup>は、各々独立に、置換基を有していてもよいメチン基を表し(但し、L<sup>11</sup>、L<sup>12</sup>、及びL<sup>13</sup>が、置換基を有する場合には、これらのうちの二以上が結合して環を形成していてもよい)、n<sub>3</sub>は、0乃至3の整数を表し、そして、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、あるいはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>はそれぞれ互いに連結して環を形成してもよい)。

(9) 反射層が、銀もしくは銀の合金からなる層である光情報記録媒体。

(10) 反射層の上に更に樹脂製保護層が設けられている光情報記録媒体。

【0017】

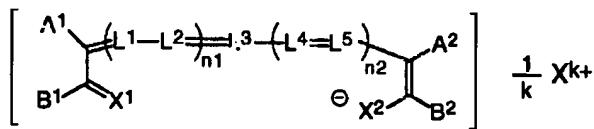
【発明の実施の形態】本発明の光情報記録媒体は、透明な円盤状基板の表面上にスパイラル状に設けられた凹状の溝(プレグルーブ)が、55~85°の範囲の角度となるように傾斜した側壁を有しており、かつ該凹状の溝内の色素記録層の厚みが55~95nmの範囲にあることを特徴とするものである。該凹状の溝は、基板の表面の内周側から外周側に0.5~1.0μm(更に好ましくは、0.6~0.9μm、特に好ましくは、0.7~0.8μm)の範囲のトラックピッチでスパイラル状に形成されていることが好ましい。図1は、本発明の光情報記録媒体の円盤状基板上に設けられた凹状の溝の拡大断面模式図である。1は、円盤状基板、2は、凹状の溝、3は、凹状の溝の底面、そして4(内周側)、及び5(外周側)は、凹状の溝の側壁をそれぞれ示す。本発明に係る凹状の溝の側壁の傾斜角度は、図1に示すように、凹状の溝の底面から溝の深さhの10%の位置h<sub>10</sub>における溝の側壁4(又は5)上の点Pと溝の深さhの50%の位置h<sub>50</sub>における溝の側壁4(又は5)上の点Qとを結ぶ直線の延長と、凹状の溝の底面3に水平な面とで形成される角度θで示される。そして本発明に係る凹状の溝の側壁4(又は5)は、その角度θが55~85°(好ましくは、60~80°)の範囲となるように傾斜している。溝の側壁の傾斜角度が、85°を越えると、成型時の離型性が悪くなりやすい。溝の側壁の傾斜

角度は、その内周側4と外周側5とを通常は同じ角度で形成するが、成型時の離型性などを考慮して、例えば、内周側の側壁に比べて外周側の側壁を20°以内（好ましくは10°以内）でなだらかに形成してもよい。

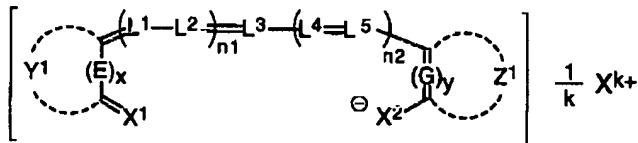
【0018】本発明に係る凹状の溝の深さは50～250nm（更に好ましくは、80～220nm、特に好ましくは、100～200nm）の範囲にあることが好ましく、また凹状の溝の幅（半幅）は、100～450nm（更に好ましくは、150～400nm、特に好ましくは、200～350nm）の範囲にあることが好ましい。

【0019】本発明の光ディスクの色素記録層は、前述のように55～95nmの範囲の比較的薄い厚みで形成

#### 一般式 (I-1)



#### 一般式 (I-2)



【0022】式中、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、B<sup>1</sup>、及びB<sup>2</sup>は、各々独立に、置換基を表す。Y<sup>1</sup>及びZ<sup>1</sup>は、各々独立に、炭素環もしくは複素環を形成するために必要な原子団を表す。E及びGは、各々独立に、共役二重結合鎖を完成するために必要な原子団を表す。X<sup>1</sup>は、=O、=NR<sup>0</sup>、又は=C(CN)<sub>2</sub>を表す。X<sup>2</sup>は、-O、-NR<sup>0</sup>、又は-C(CN)<sub>2</sub>を表す。但し、R<sup>0</sup>は置換基を表す（R<sup>0</sup>で表される置換基は、上記A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、B<sup>1</sup>、及びB<sup>2</sup>で表される置換基の例と同義である）。L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>4</sup>及びL<sup>5</sup>は各々独立に、置換されていてもよいメチル基を表す。X<sup>k+</sup>は、カチオンを表す。n<sub>1</sub>及びn<sub>2</sub>は、各々独立に0、1又は2を表す。xおよびyは、各々独立に、0又は1を表す。そしてkは、1～10の整数を表す。

【0023】上記A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、B<sup>1</sup>、及びB<sup>2</sup>で表される置換基の例には、以下のものが含まれる。炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）の置換もしくは無置換の直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキル基；炭素原子数2乃至18（好ましくは炭素原子数2乃至8）のアルケニル基；炭素原子数2乃至18（好ましくは炭素原子数2乃至8）のアルキニル基；炭素原子数6乃至18（好ましくは炭素原子数6乃至10）の置換又は無置換のアリール基；炭素原子数7乃至18（好ましくは炭素原子数7乃至12）の置換又は無置換のアラルキル基；炭素原子数2乃至18（好ましくは炭素原子数2乃至8）の置換又は無置換のアシル基；炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）の置換もしくは無置換のカルバモイル基；無置換のアミノ基、又は炭素原子数1乃至18（好ましくは、炭素原子数1乃至8）の置換アミノ基；炭素原子数1乃至18（好ましくは、炭素原子数1乃至8）の置換もしくは無置換のカルバモイル基；無置換のスルファモイル基、もしくは炭素原子数1乃至18（好ましくは、炭素原子数1乃至8）の置換スルファモイル基；ハログン原子；ヒドロキシル基；ニトロ基；シアノ基；ヘテロ

した場合でも感度や変調度などの性能が十分維持できるような色素化合物を選択して使用することが好ましい。このような色素化合物としては、シアニン色素あるいはオキソノール色素を挙げることができる。オキソノール色素を使用することが好ましい。まず、オキソノール色素について詳述する。

【0020】本発明に用いるオキソノール色素は、アニオン性色素成分とカチオン性成分とからなり、下記の一般式 (I-1) 又は (I-2) で表される化合物であることが好ましい。

#### 【0021】

#### 【化5】

乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）の置換又は無置換のアルキル又はアリールスルホニル基；炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）のアルキルスルフィニル基；炭素原子数2乃至18（好ましくは炭素原子数2乃至8）のアルコキシカルボニル基；炭素原子数7乃至18（好ましくは炭素原子数7乃至12）のアリールオキシカルボニル基；

【0024】炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）の置換又は無置換のアルコキシ基；炭素原子数6乃至18（好ましくは炭素原子数6乃至10）の置換又は無置換のアリールオキシ基；炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）のアルキルチオ基；炭素原子数6乃至18（好ましくは炭素原子数6乃至10）のアリールチオ基；炭素原子数2乃至18（好ましくは炭素原子数2乃至8）の置換又は無置換のアシルオキシ基；炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）の置換又は無置換のスルホニルオキシ基；炭素原子数2乃至18（好ましくは炭素原子数2乃至8）の置換又は無置換のカルバモイルオキシ基；無置換のアミノ基、又は炭素原子数1乃至18（好ましくは、炭素原子数1乃至8）の置換アミノ基；炭素原子数1乃至18（好ましくは、炭素原子数1乃至8）の置換もしくは無置換のカルバモイル基；無置換のスルファモイル基、もしくは炭素原子数1乃至18（好ましくは、炭素原子数1乃至8）の置換スルファモイル基；ハログン原子；ヒドロキシル基；ニトロ基；シアノ基；ヘテロ

環基。これらの置換基は、更に上記の置換基で置換されてもよい。

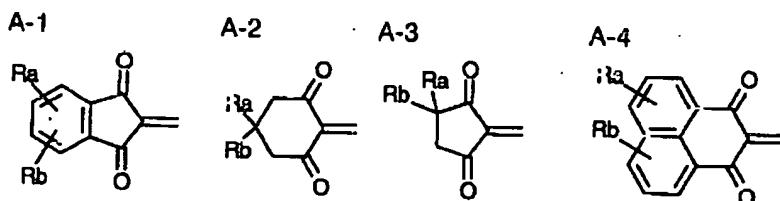
【0025】Y<sup>1</sup>に結合する[−C(=L<sup>1</sup>)−(E)x−C(=X<sup>1</sup>)−] (以下、便宜的にW1と称する)と、Z<sup>1</sup>に結合する[−C(=L<sup>5</sup>)−(G)y−C(=X<sup>2</sup>)−] (以下、便宜的にW2と称する)とは、それぞれ共役状態にあるため、Y<sup>1</sup>とW1とで形成される炭素環もしくは複素環、及びZ<sup>1</sup>とW2とで形成される炭素環もしくは複素環はそれぞれ共鳴構造の一つと考えられる。上記炭素環、もしくは複素環は、4～7員の環員数のものが好ましく、更に好ましくは、5員又は6員環

である。これらの環は、更に他の4～7員の環員数のものと縮合環を形成してもよい。又これらは置換基を有してもよい。置換基としては、前述のA<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、B<sup>1</sup>、及びB<sup>2</sup>で表される置換基の例を挙げることができる。

【0026】上記Y<sup>1</sup>とW1とで形成される炭素環、及びZ<sup>1</sup>とW2とで形成される炭素環としては、例えば、以下のものを挙げることができる。なお、例示中、Ra及びRbは各々独立に、水素原子または置換基を表す。

【0027】

【化6】

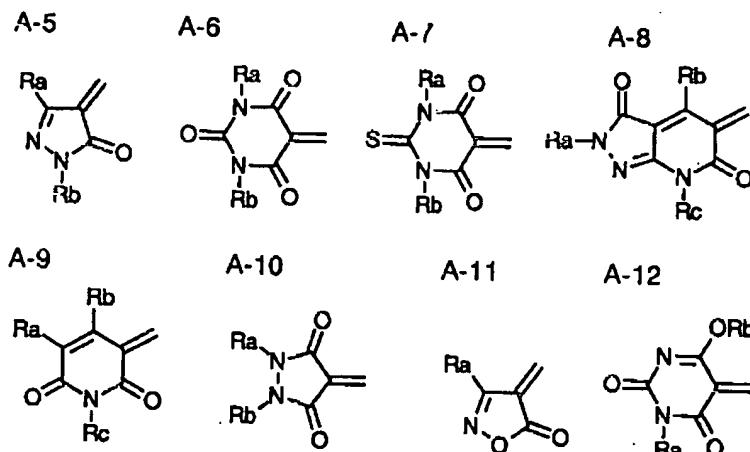


【0028】上記Y<sup>1</sup>とW1とで形成される複素環、及びZ<sup>1</sup>とW2とで形成される複素環としては例えれば、以下のものが挙げられる。なお、例示中、Ra、Rb及び

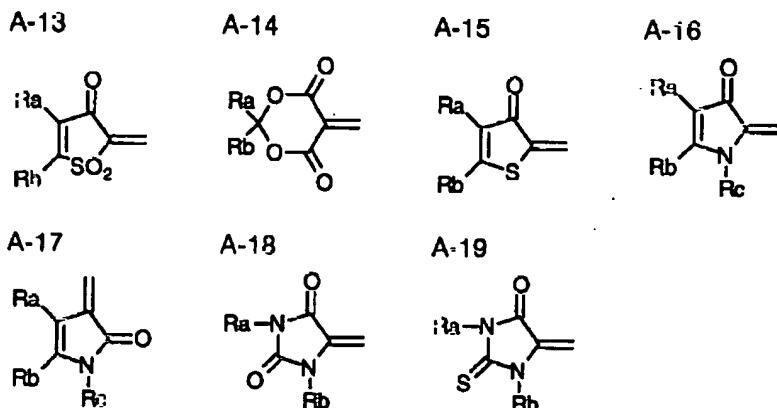
Rcは各々独立に、水素原子または置換基を表す。

【0029】

【化7】



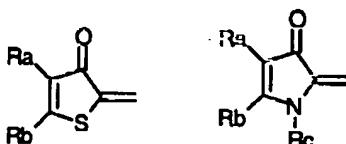
【0030】



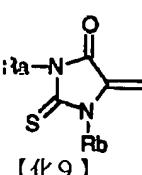
【0031】

【化8】

A-15

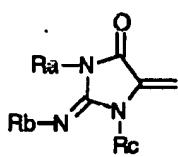


A-19

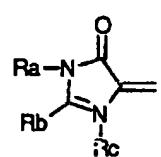


【化9】

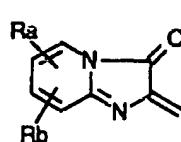
A-20



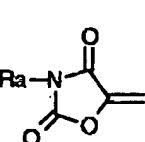
A-21



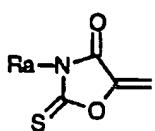
A-22



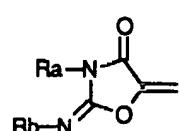
A-23



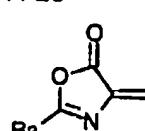
A-24



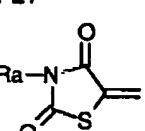
A-25



A-26

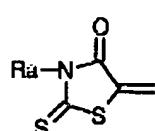


A-27

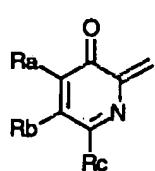


【0032】

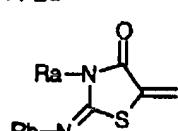
A-28



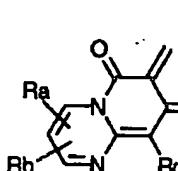
A-32



A-29

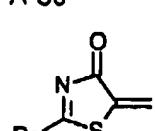


A-33

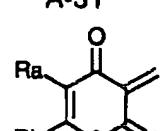


【化10】

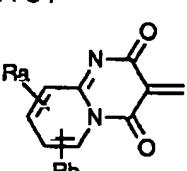
A-30



A-31

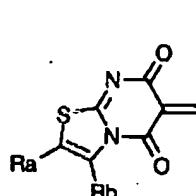


A-34

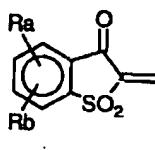


【0033】

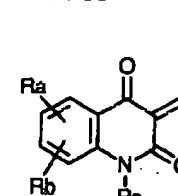
A-35



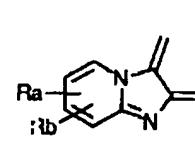
A-39



A-36

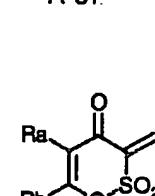


A-40

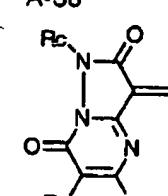


【化11】

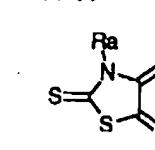
A-37



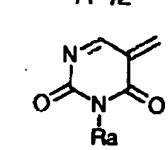
A-38



A-41



A-42



【0034】上記例示中のRa、Rb及びRcで表される置換基は、前記A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、B<sup>1</sup>、及びB<sup>2</sup>で表される置換基として挙げたものと同義である。またRa、Rb及びRcはそれぞれ互いに連結して炭素環又は複素環を形成してもよい。

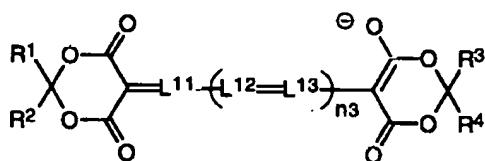
【0035】一般式(I-1)又は(I-2)において、x及びyは、共に0であることが好ましく、X<sup>1</sup>は、=Oであり、X<sup>2</sup>は、-Oである場合が好ましい。kは、好ましくは、1乃至4の整数であり、更に好ましくは、kは、2である。

【0036】本発明に用いるオキソノール色素のアニオン性色素成分(以下、単にアニオン部と称する)は、下記の一般式(I-2-A)で表される化合物であることが好ましい。以下にアニオン部について詳述する。

【0037】

【化12】

-般式(I-2-A)



【0038】一般式(I-2-A)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>は、各々独立に、置換基を有してもよいアルキル基を表す。L<sup>11</sup>、L<sup>12</sup>、及びL<sup>13</sup>は、各々独立に、置換基を有してもよいメチル基を表す。但し、L<sup>11</sup>、L<sup>12</sup>、及びL<sup>13</sup>が、置換基を有する場合には、これらのうちの二以上が結合して環を形成して

いてもよい。n 3は、0乃至3の整数を表す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、あるいはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>はそれぞれ互いに連結して環を形成してもよい。

【0039】上記R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>で表されるアルキル基の好ましい例としては、置換基を有していてもよい、直鎖状、分岐鎖状、あるいは環状の炭素原子数1乃至20（更に好ましくは、炭素原子数1乃至8）のアルキル基（例、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、イソアミル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシリ）を挙げることができる。

【0040】上記置換基の例には、以下のものが含まれる。炭素原子数1乃至20のアルキル基（例、メチル、エチル、プロピル、カルボキシメチル、エトキシカルボニルメチル）；炭素原子数7乃至20のアラルキル基（例、ベンジル、フェネチル）；炭素原子数1乃至8のアルコキシ基（例、メトキシ、エトキシ）；炭素原子数6乃至20のアリール基（例、フェニル、ナフチル）；炭素原子数6乃至20のアリールオキシ基（例、フェノキシ、ナフトキシ）；ヘテロ環基（例、ピリジル、ピリミジル、ピリダジル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリル、2-ピロリジノン-1-イル、2-ペリドン-1-イル、2,4-ジオキシイミダゾリン-3-イル、2,4-ジオキシオキサゾリジン-3-イル、スクシンイミド、フタルイミド、マレイイミド）；ハロゲン原子（例、フッ素、塩素、臭素、沃素）；カルボキシル基；炭素原子数2乃至10のアルコキシカルボニル基（例、メトキシカルボニル、エトキカルボニル）；シアノ基；炭素原子数2乃至10のアシル基（例、アセチル、ピバロイル）；炭素原子数1乃至10のカルバモイル（例、カルバモイル、メチルカルバモイル、モルホリノカルバモイル）；アミノ基；炭素原子数1乃至20の置換アミノ基（例、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ビス（メチルスルホニルエチル）アミノ、N-エチル-N'-スルホエチルアミノ）；スルホ基；ヒドロキシル基；ニトロ基；炭素原子数1乃至10のスルホニアミド基（例、メタンスルホニアミド）；炭素原子数1乃至10のウレトイド基（例、ウレトイド、メチルウレトイド）；炭素原子数1乃至10のアルキルスルホニル基（例、メタンスルホニル、エタンスルホニル）；炭素原子数1乃至10のアルキルスルフィニル基（例、メタンスルフィニル）；および炭素原子数0乃至10のスルファモイル基（例、スルファモイル、メタンスルフ

アモイル）。上記カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよい。

【0041】上記の置換基の中の好ましい例としては、アルキル基（特に、メチル）、アルコキシ基（特に、メトキシ）、アリール基（特に、フェニル）、アルコキシカルボニル基（特に、エトキシカルボニル）、置換アミノ基（特に、ジメチルアミノ）、ヒドロキシル基、ハロゲン原子（特に、フッ素原子）、及びスルホニアミド基（特に、メタンスルホニアミド）を挙げができる。

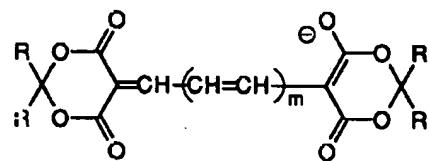
【0042】上記R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、及び／又はR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>とが、それぞれ互いに連結して炭素環、もしくは複素環を形成していることが好ましい。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、或いはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>とが互いに連結して炭素原子数3乃至10（更に好ましくは、炭素原子数4乃至6）の炭素環または炭素原子数2乃至9（更に好ましくは、炭素原子数3乃至5）の複素環を形成している場合が好ましい。炭素環の例としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシリ、2-メチルシクロヘキシリ、シクロヘプチル、及びシクロオクチルを挙げができる。複素環の例としては、ピペリジル、クロマニル、及びモルホリルを挙げができる。

【0043】L<sup>11</sup>、L<sup>12</sup>、及びL<sup>13</sup>は、各々独立に、置換または無置換のメチル基を表し、置換基としては前記のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>で表されるアルキル基の置換基の例を挙げができる。L<sup>11</sup>、L<sup>12</sup>、及びL<sup>13</sup>は、各々独立に、無置換のメチル基、もしくは炭素原子数1乃至5のアルキル基、炭素原子数7乃至10のアラルキル基、炭素原子数6乃至10のアリール基、炭素原子数1乃至6のアルコキシ基、飽和または不飽和のヘテロ環基、又はハロゲン原子で置換されたメチル基であることが好ましい。L<sup>11</sup>、L<sup>12</sup>、及びL<sup>13</sup>が、置換基を有する場合には、これらのうちの二以上が結合して環を形成している場合も好ましい。形成される環としては、シクロヘキセン環を挙げができる。n 3は1、2又は3であることが好ましい。特に好ましくは、n 3は、2又は3である。

【0044】一般式（I-2-A）で表されるオキソノール色素のアニオン部の好ましい具体例を以下に記載する。

【0045】

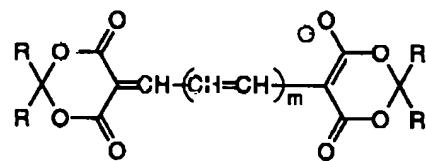
【化13】



No.	R	m
A-1	CH <sub>3</sub>	3
A-2	CH <sub>3</sub>	2
A-3	CH <sub>3</sub>	1
A-4	CH <sub>3</sub>	0
A-5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3
A-6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2
A-7	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	3
A-8	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2
A-9	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1
A-10	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3
A-11	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3
A-12	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2
A-13	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1
A-14	—<	3

【0046】

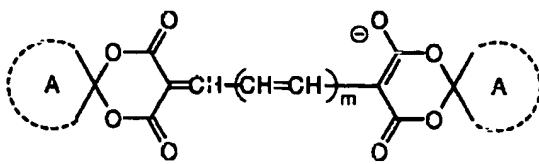
【化14】



No.	R	m
A-15	-C6H5	3
A-16	-C6H5	2
A-17	CF3	3
A-18	CF3	2
A-19	CF3	1
A-20	CH2Cl	2
A-21	CH2CH3	2
A-22	CH2CH3	3
A-23	CH2CH2OH	3
A-24	CH2CH2OH	2
A-25	CH2CH2OH	1
A-26	CH2CH2OCH3	2
A-27	CH2CH2OCH3	3
A-28	CH2CH2N(CH3)2	2
A-29	-CH2-C6H5	2

【0047】

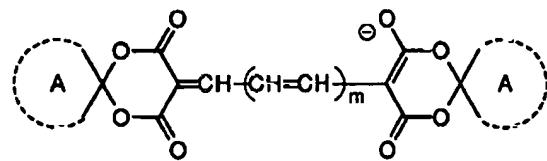
【化15】



No.	A (破線部分の環構造)	m
A-30	○	2
A-31	○	2
A-32	○	3
A-33	CH <sub>3</sub>	3
A-34	CH <sub>3</sub>	2
A-35	CH <sub>3</sub>	1
A-36	CH <sub>3</sub>	0
A-43	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	3
A-37	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C	3
A-38	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C	2
A-39	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	2

【0048】

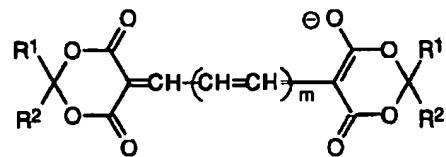
【化16】



No.	A (破線部分の環構造)	m
A-41		2
A-42		2
A-43		3
A-44		2
A-45		2
A-46		2
A-47		2
A-48		2
A-49		2
A-50		2

【0049】

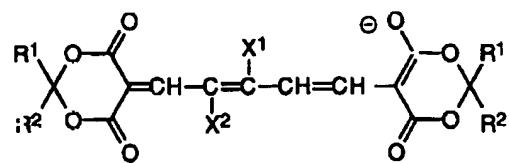
【化17】



No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	m
A-51	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3
A-52	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2
A-53	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3
A-54	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3
A-55	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2
A-56	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2
A-57	CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3
A-58	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2
A-59	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	2
A-60	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	2
A-61	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH	2
A-62	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH	3
A-63	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2

【0050】

【化18】

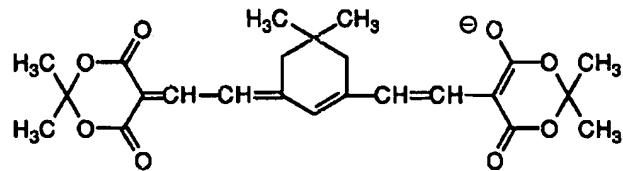


No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>
A-64	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
A-65	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
A-66	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H
A-67	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
A-68	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
A-69	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
A-70	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
A-71	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	H
A-72	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
A-73	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-74	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
A-75	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
A-76	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Phenyl	H
A-77	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
A-78	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

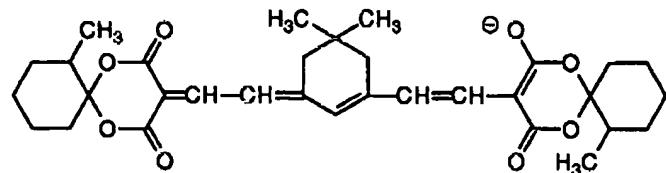
【0051】

【化19】

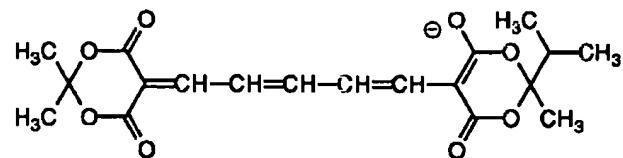
A-79



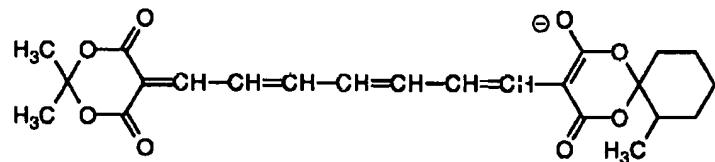
A-80



A-81



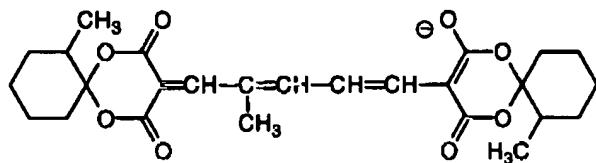
A-82



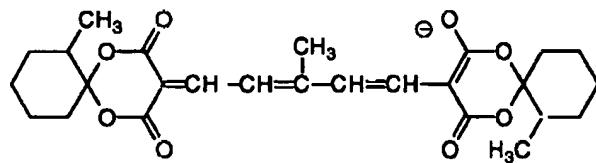
【0052】

【化20】

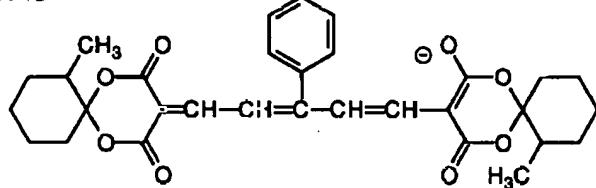
A-83



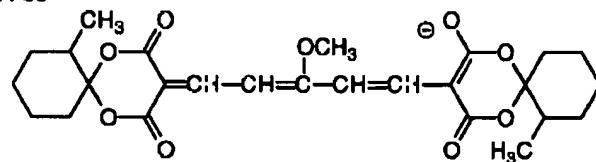
A-84



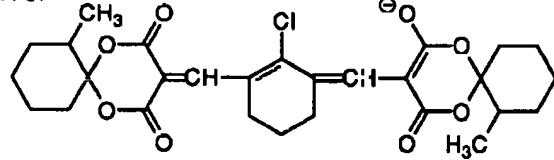
A-85



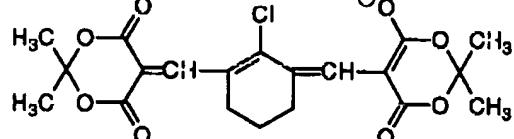
A-86



A-87



A-88



【0053】次に、カチオン性成分（以下、単にカチオン部と称する）について詳述する。X<sup>+</sup>で表されるカチオンとしては、例えば、水素イオン又はナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、カルシウムイオン、鉄イオン、銅イオン等の金属イオン、金属錯体イオン、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、オキソニウムイオン、スルホニウムイオン、ホスホニウムイオン、セレノニウムイオン、及びヨードニウムイオン等が挙げられる。X<sup>+</sup>は、シアニン色素ではないことが好ましい。好ましくは、第4級アンモニウムイオンである。

【0054】第4級アンモニウムは、一般に第3級アミン（例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルピロリジン、N-メチルピペラジン、N,N-ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンなど）あるいは含窒素

複素環（ピリジン環、ピコリン環、2,2'-ビピリジル環、4,4'-ビピリジル環、1,10-フェナントロリン環、キノリン環、オキサゾール環、チアゾール環、N-メチルイミダゾール環、ピラジン環、テトラゾール環など）をアルキル化（メンシュトキン反応）、アルケニル化、アルキニル化あるいはアリール化して得られる。

【0055】第4級アンモニウムイオンとしては、含窒素複素環からなる第4級アンモニウムイオンが好ましく、特に好ましくは第4級ピリジニウムイオンである。

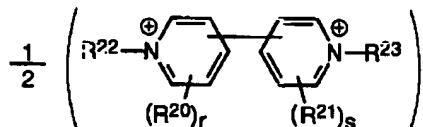
【0056】第4級アンモニウムイオンは、下記一般式（II）で示されるものが好ましい。これらの化合物は、通常2,2'-ビピリジルあるいは4,4'-ビピリジルを目的の置換基をもつハロゲン化物とのメンシュトキン反応（例えば、特開昭61-148162号公報参考）あるいは、特開昭51-16675号公報及び特開

平1-96171号公報に記載の方法に準ずるアリール化反応により容易に得ることができる。

【0057】

【化21】

-般式 (II)



【0058】式中、 $\text{R}^{20}$ 及び $\text{R}^{21}$ は、各々独立に置換基を表し、 $\text{R}^{22}$ 及び $\text{R}^{23}$ は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基または複素環基を表し（アリール基、又は複素環基は他の環と更に縮合していてもよい）、 $\text{R}^{20}$ と $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{20}$ と $\text{R}^{22}$ 、または $\text{R}^{21}$ と $\text{R}^{23}$ は各々互いに連結して環を形成してもよく、 $r$ 及び $s$ は、各々独立に0乃至4の整数を表し、そして $r$ と $s$ が2以上の場合には、複数の $\text{R}^{20}$ 及び $\text{R}^{21}$ は各々互いに同じであっても異なっていてよい。

【0059】上記 $\text{R}^{22}$ および $\text{R}^{23}$ で表されるアルキル基は、炭素原子数1乃至18の置換もしくは無置換のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素原子数1乃至8の置換もしくは無置換のアルキル基である。これらは、直鎖状、分岐鎖状、あるいは環状であってもよい。これらの例としては、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロプロピル、シクロヘキシル、及びアダマンチル等が挙げられる。

【0060】アルキル基の置換基の例には、以下のものが含まれる。炭素原子数2乃至18（好ましくは炭素原子数2乃至8）の置換もしくは無置換のアルケニル基（例、ビニル）；炭素原子数2乃至18（好ましくは炭素原子数2乃至8）の置換もしくは無置換のアルキニル基（例、エチニル）；炭素原子数6乃至10の置換もしくは無置換のアリール基（例、フェニル、ナフチル）；ハロゲン原子（例、F、Cl、Br等）；炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）の置換もしくは無置換のアルコキシ基（例、メトキシ、エトキシ）；炭素原子数6乃至10の置換もしくは無置換のアリールチオ基（例、フェノキシ、p-メトキシフェノキシ）；炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）の置換もしくは無置換のアルキルチオ基（例、メチルチオ、エチルチオ）；炭素原子数6乃至10の置換もしくは無置換のアリールチオ基（例、フェニルチオ）；炭素原子数2乃至18（好ましくは炭素原子数2乃至8）の置換もしくは無置換のアシル基（例、アセチル、プロピオニル）；

【0061】炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）の置換もしくは無置換のアルキルスルホ

ニル基またはアリールスルホニル基（例、メタンスルホニル、p-トルエンスルホニル）；炭素原子数2乃至18（好ましくは炭素原子数2乃至8）の置換もしくは無置換のアシルオキシ基（例、アセトキシ、プロピオニルオキシ）；炭素原子数2乃至18（好ましくは炭素原子数2乃至8）の置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基（例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル）；炭素原子数7乃至11の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基（例、ナフトキシカルボニル）；無置換のアミノ基、もしくは炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）の置換アミノ基（例、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、アニリノ、メトキシフェニルアミノ、クロロフェニルアミノ、ピリジルアミノ、メトキシカルボニルアミノ、n-ブロトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、メチルカルバモイルアミノ、エチルチオカルバモイルアミノ、フェニルカルバモイルアミノ、アセチルアミノ、エチルカルボニルアミノ、エチルチオカルバモイルアミノ、シクロヘキシルカルボニルアミノ、ベンゾイルアミノ、クロロアセチルアミノ、メチルスルホニルアミノ）；

【0062】炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）の置換もしくは無置換のカルバモイル基（例、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、n-ブチルカルバモイル、tert-ブチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、モルホリノカルバモイル、ピロリジノカルバモイル）；無置換のスルファモイル基、もしくは炭素原子数1乃至18（好ましくは炭素原子数1乃至8）の置換スルファモイル基（例、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイル）；シアノ基；ニトロ基；カルボキシル基；ヒドロキシル基；ヘテロ環基（例、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、インドレン環、ピリジン環、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、スルホラン環、フラン環、チオフェン環、ピラゾール環、ピロール環、クロマン環、クマリン環）。

【0063】上記 $\text{R}^{22}$ および $\text{R}^{23}$ で表されるアルケニル基は、炭素原子数2乃至18の置換もしくは無置換のアルケニル基が好ましく、より好ましくは炭素原子数2乃至8の置換もしくは無置換のアルケニル基であり、例えば、ビニル、アリル、1-ブロペニル、1,3-ブタジエニル等が挙げられる。アルケニル基の置換基としては、前記アルキル基の置換基として挙げたものが好ましい。

【0064】上記 $\text{R}^{22}$ および $\text{R}^{23}$ で表されるアルキニル基は、炭素原子数2乃至18の置換もしくは無置換のアルキニル基が好ましく、より好ましくは炭素原子数2乃至8の置換もしくは無置換のアルキニル基であり、例えば、エチニル、2-ブロビニル等が挙げられる。アルキ

ニル基の置換基は、前記アルキル基の置換基として挙げたものが好ましい。

【0065】上記R<sup>22</sup>およびR<sup>23</sup>で表されるアラルキル基は、炭素原子数7乃至18の置換もしくは無置換のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル、メチルベンジル等が好ましい。

【0066】上記R<sup>22</sup>およびR<sup>23</sup>で表されるアリール基は、炭素原子数6乃至18の置換もしくは無置換のアリール基が好ましく、例えば、フェニル、ナフチル等が挙げられる。アリール基の置換基は前記アルキル基の置換基として挙げたものが好ましい。またこれらの他に、アルキル基（例えば、メチル、エチル等）も好ましい。

【0067】上記R<sup>22</sup>およびR<sup>23</sup>で表される複素環基は、炭素原子、窒素原子、酸素原子、あるいは硫黄原子から構成される5員又は6員の飽和又は不飽和の複素環であり、これらの例としては、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、インドレン環、ピリジン環、ビペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、スルホラン環、フラン環、チオフェン環、ピラゾール環、ピロール環、クロマン環、及びクマリン環が挙げられる。複素環基は置換されていてもよく、その場合の置換基としては、前記アルキル基の置換基として挙げたものが好ましい。

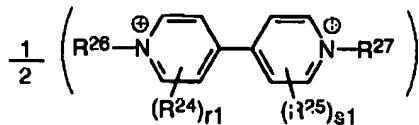
【0068】上記R<sup>20</sup>及びR<sup>21</sup>で表される置換基は、前記アルキル基の置換基として挙げたものと同義である。またこれらの他に、アルキル基（例えばメチル、エチル等）も挙げることができる。R<sup>20</sup>及びR<sup>21</sup>で表される置換基は、水素原子またはアルキル基であることが好ましい。特に好ましくは、水素原子である。

【0069】第4級アンモニウムイオンとしては、下記一般式(II-A)又は(II-B)で示されるものが特に好ましい。最も好ましくは、一般式(II-A)で示されるものである。

【0070】

【化22】

-般式(II-A)

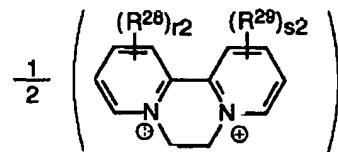


【0071】式中、R<sup>24</sup>及びR<sup>25</sup>は、それぞれ前記一般式(II)におけるR<sup>20</sup>及びR<sup>21</sup>で表される置換基と同義であり、またそれについて、その好ましい範囲も同一である。R<sup>26</sup>及びR<sup>27</sup>は、それぞれ前記一般式(II)におけるR<sup>22</sup>及びR<sup>23</sup>で表される置換基と同義であり、またそれについて、その好ましい範囲も同一である。r<sub>1</sub>及びs<sub>1</sub>は、各々独立に0乃至4の整数を表し、そしてr<sub>1</sub>とs<sub>1</sub>が2以上の場合には、複数のR<sup>24</sup>及びR<sup>25</sup>は各々互いに同じであっても異なっていてよい。

【0072】

【化23】

-般式(II-B)

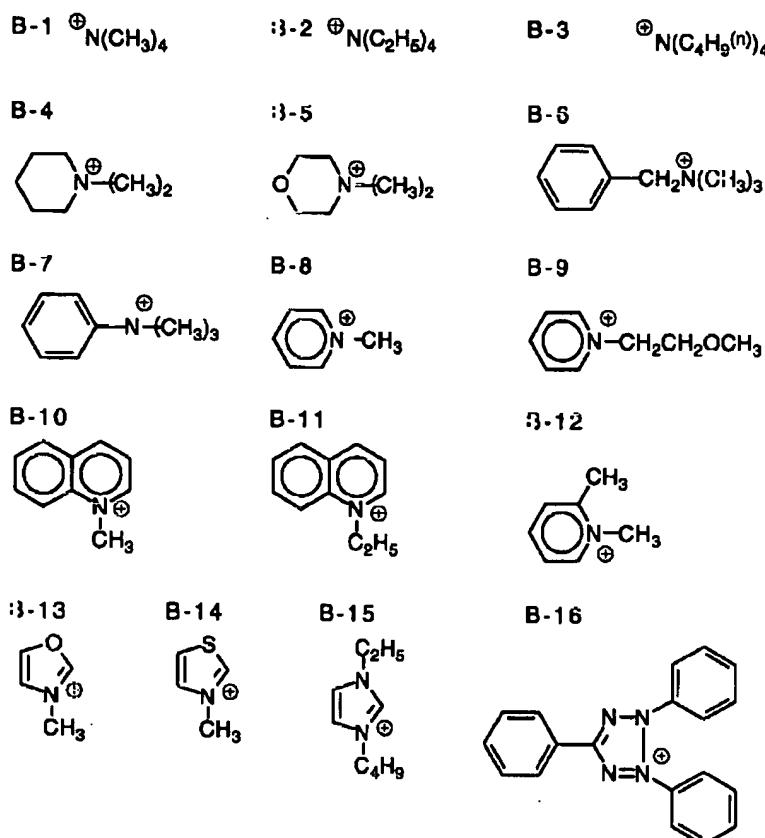


【0073】式中、R<sup>28</sup>及びR<sup>29</sup>は、それぞれ前記一般式(II)におけるR<sup>20</sup>及びR<sup>21</sup>で表される置換基と同義であり、またそれについて、その好ましい範囲も同一である。R<sup>68</sup>及びR<sup>69</sup>は、それ互いに連結して炭素環または複素環を形成している場合も好ましく、特に好ましくは、R<sup>28</sup>及びR<sup>29</sup>がそれ結合しているピリジン環との縮合芳香環を形成している場合である。r<sub>2</sub>及びs<sub>2</sub>は、各々独立に0乃至4の整数を表し、そしてr<sub>2</sub>とs<sub>2</sub>が2以上の場合には、複数のR<sup>28</sup>及びR<sup>29</sup>は各々互いに同じであっても異なっていてよい。

【0074】一般式(II)で表されるオキソノール化合物のカチオン部の好ましい具体例を以下に記載する。

【0075】

【化24】



【0076】

【化25】

$\left[ \text{Ra}-\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} -\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\   \\ \text{Ra}' \end{array} \right]^{2+}$		
No.	Ra	Rb
B-17	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
B-18	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
B-19	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
B-20	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
B-21	iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
B-22	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
B-23	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
B-24	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
B-25	CH <sub>2</sub> =CH	CH <sub>2</sub> =CH
B-26	NCCH <sub>2</sub>	NCCH <sub>2</sub>
B-27	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C-CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C-CH <sub>2</sub>
B-28	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
B-29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
B-30		
B-31	CH <sub>3</sub>	ベンジル
B-32	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub>
B-33	アダマンチル	アダマンチル
B-34	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>
B-35	フェニル	フェニル

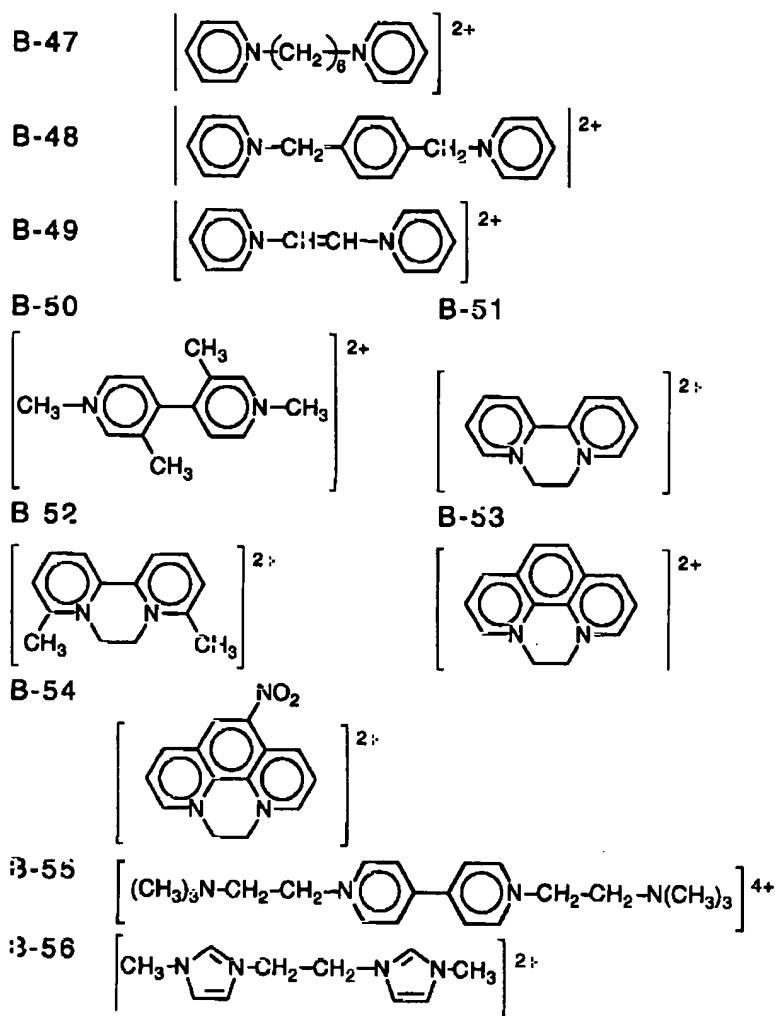
【0077】

【化26】

No.	$\text{R}_\alpha$	$\text{R}_\beta$
B-36		
B-37		
B-38		
B-39		
B-40		
B-41	$\left[ (\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_3)_3 \right]^{2+}$	
B-42	$\left[ (\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{(CH}_2)_6-\text{N}-(\text{CH}_3)_3 \right]^{2+}$	
B-43	$\left[ (\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_3)_3 \right]^{2+}$	
B-44	$\left[ (\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{C}_2\text{H}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_3)_3) \right]^{3+}$	
B-45	$\left[ (\text{C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_9) \right]^{2+}$	
B-46	$\left[ \text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \right]^{2+}$	

【0078】

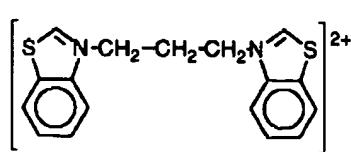
【化27】



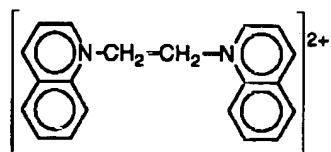
【0079】

【化28】

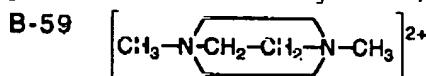
B-57



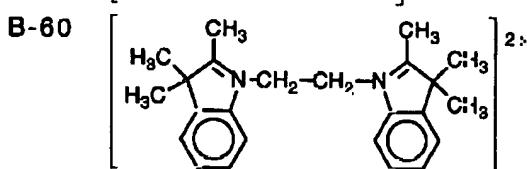
B-58



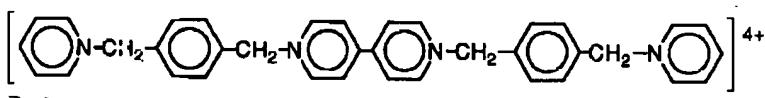
B-59



B-60



B-61

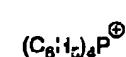
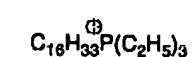


B-62

B-63

B-64

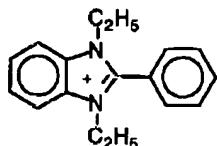
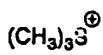
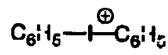
B-65



B-66

B-67

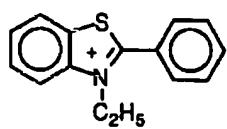
B-68



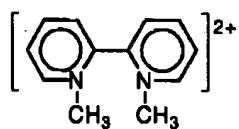
【0080】

【化29】

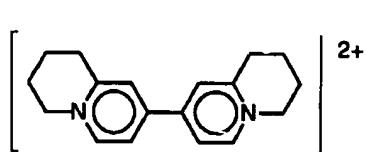
B-69



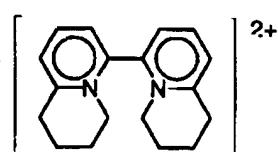
B-70



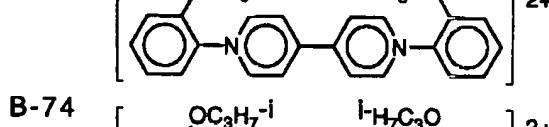
B-71



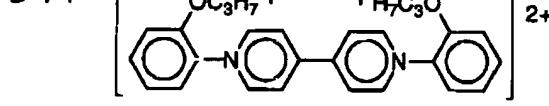
B-72



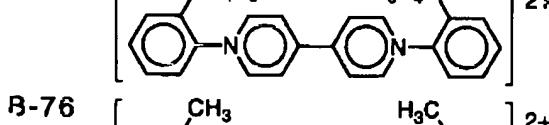
B-73



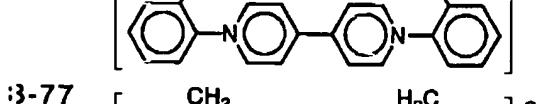
B-74



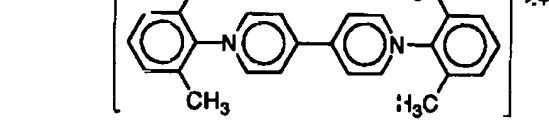
B-75



B-76

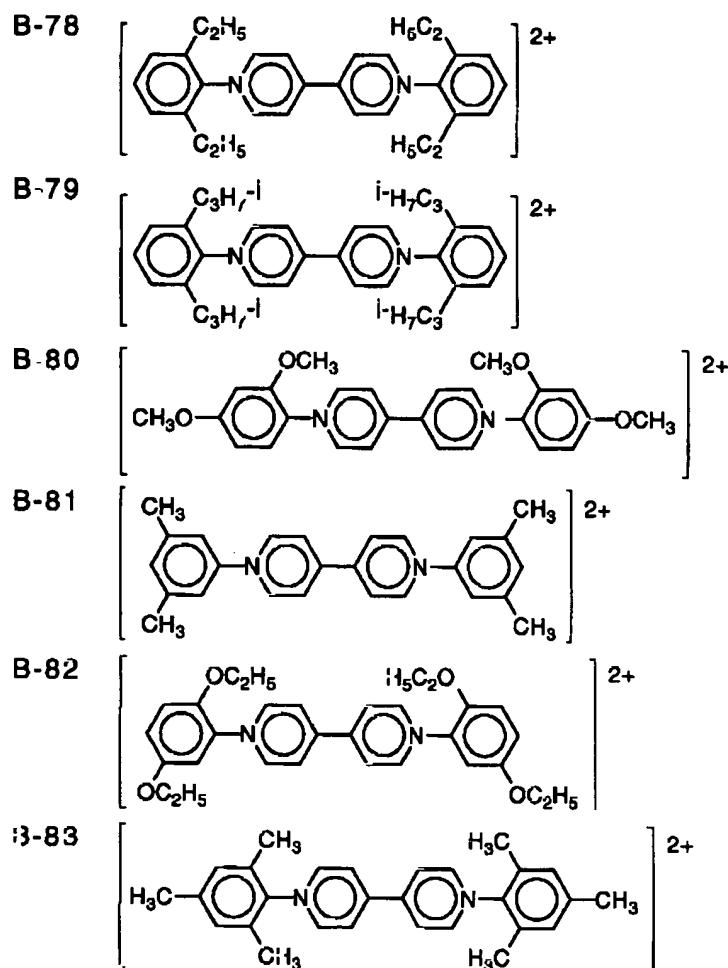


B-77



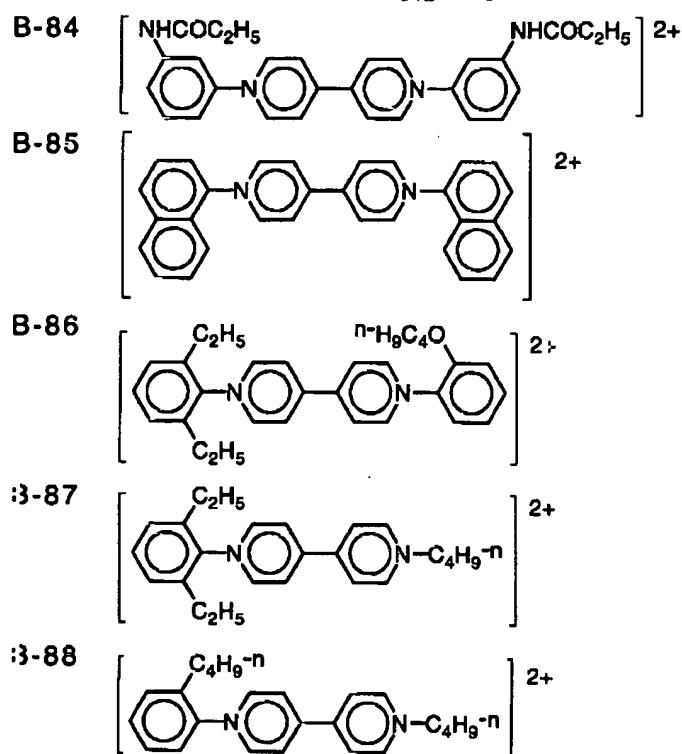
【0081】

【化30】



【0082】

【化31】



【0083】

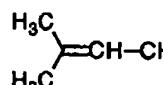
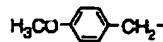
【化32】

B-89	B-90	B-91
H <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
B-92	B-93	
K <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	

No.	Ra
B-94	iso-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
B-95	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
B-96	
B-97	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
B-98	
B-99	
B-100	

【0084】

【化33】

No.	Ra
B-101	
B-102	
B-103	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>
B-104	
B-105	CH <sub>2</sub> =C-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
B-106	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C
B-107	
B-108	CH≡C-CH <sub>2</sub>
B-109	CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
B-110	
B-111	

【0085】

【化34】

$\left[ \text{Ra}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{Rb}) \right]^{2+}$		
No.	Ra	Rb
B-112		
B-113		
B-114		
B-115		
B-116		
B-117		
B-118	iso C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	ベンジル
B-119		

【0086】

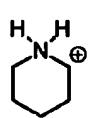
【化35】

B-120	B-121	B-122	B-123
B-124	B-125	B-126	
B-127	B-128	B-129	B-130
B-131	B-132		
B-133	B-134		
B-135	B-136		
B-137	B-138		
B-139			

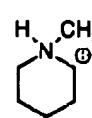
【0087】

【化36】

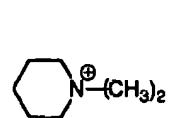
B-140



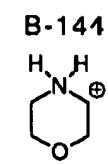
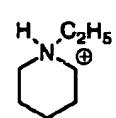
B-141



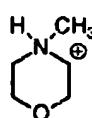
B-142



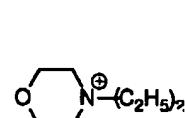
B-143



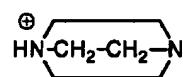
B-145



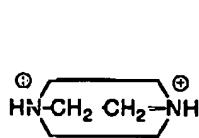
B-146



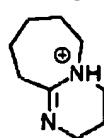
B-147



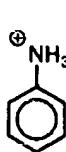
B-148



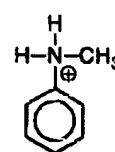
B-149



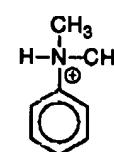
B-150



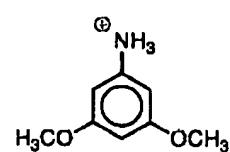
B-151



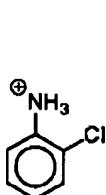
B-152



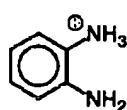
B-153



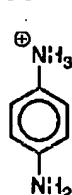
B-154



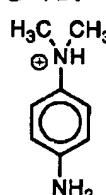
B-155



B-156



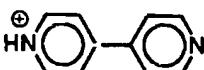
B-157



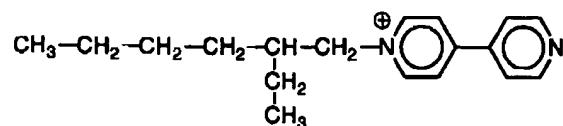
【0088】

【化37】

B-158



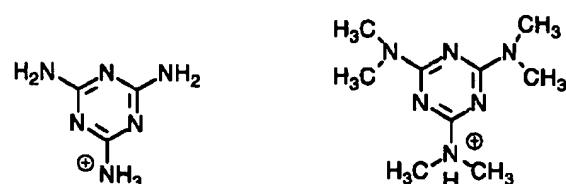
B-159



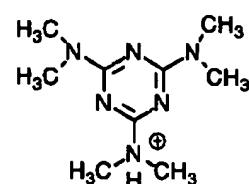
【0089】

【化38】

B-160



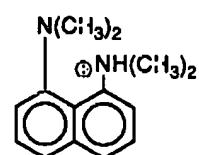
B-161



B-162



B-163



B-164

 $Zn^{2+}$ 

B-165

 $Ca^{2+}$ 

B-166

 $Fe^{2+}$ 

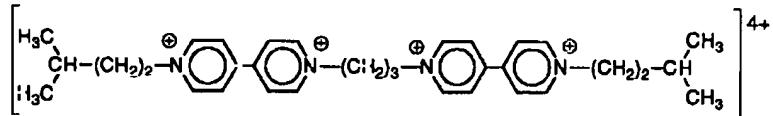
B-167

 $Cs^+$ 

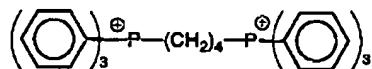
B-168

 $Ni^{2+}$ 

B-169



B-170

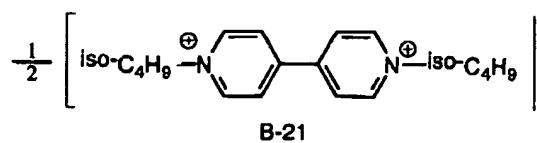
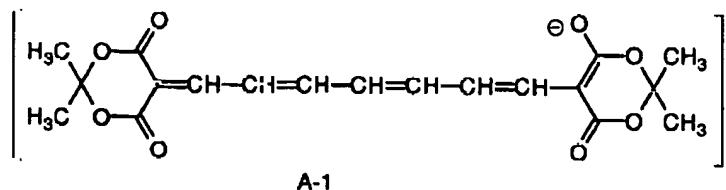


【0090】本発明で用いるオキソノール色素の好ましい具体例を下記の表1に示す。表1において、具体例(色素番号)は、アニオン部(「A-」により表示)とカチオン部(「B-」により表示)との組み合わせた化学式から構成される。例えば、色素番号1の色素は、ア

ニオン部(A-1) / カチオン部(B-21)の組み合せからなり、下記の化学式で与えられる。

【0091】

【化39】



【0092】

【表1】  
表1 (その1)

色素 番号	アニオン部	カチオン部	色素 番号	アニオン部	カチオン部
1	A-1	B-21	2	A-1	B-77
3	A-1	B-124	4	A-2	B-21
5	A-2	B-78	6	A-3	B-22
7	A-4	B-22	8	A-7	B-78
9	A-7	B-117	10	A-2	B-124
11	A-8	B-85	12	A-11	B-21
13	A-11	B-77	14	A-11	B-113
15	A-12	B-1	16	A-12	B-149
17	A-12	B-169	18	A-18	B-15
19	A-18	B-103	20	A-20	B-78
21	A-21	B-78	22	A-24	B-78
23	A-30	B-21	24	A-30	B-78
25	A-30	B-87	26	A-31	B-21
27	A-31	B-41	28	A-31	B-78
29	A-31	B-113	30	A-31	B-117

【0093】

【表2】  
表1 (その2)

色素 番号	アニオン部	カチオン部	色素 番号	アニオン部	カチオン部
31	A-31	B-119	32	A-32	B-117
33	A-32	B-134	34	A-32	B-85
35	A-33	B-23	36	A-33	B-33
37	A-33	B-55	38	A-33	B-78
39	A-33	B-85	40	A-33	B-117
41	A-33	B-124	42	A-33	B-169
43	A-34	B-21	44	A-34	B-55
45	A-34	B-78	46	A-34	B-85
47	A-34	B-89	48	A-34	B-113
49	A-34	B-117	50	A-34	B-169
51	A-35	B-21	52	A-38	B-33
53	A-38	B-50	54	A-38	B-78
55	A-38	B-94	56	A-38	B-98
57	A-38	B-117	58	A-38	B-133
59	A-39	B-21	60	A-39	B-53

【0094】

【表3】  
表1 (その3)

色素 番号	アニオン部	カチオン部	色素 番号	アニオン部	カチオン部

61	A-42	B-24	62	A-42	B-33
63	A-42	B-55	64	A-42	B-84
65	A-42	B-110	66	A-42	B-117
67	A-43	B-78	68	A-43	B-94
69	A-43	B-115	70	A-43	B-117
71	A-44	B-78	72	A-49	B-18
73	A-49	B-82	74	A-49	B-114
75	A-51	B-78	76	A-53	B-33
77	A-53	B-78	78	A-53	B-117
79	A-54	B-17	80	A-54	B-79
81	A-57	B-27	82	A-57	B-77
83	A-61	B-78	84	A-61	B-117
85	A-62	B-26	86	A-62	B-76
87	A-64	B-77	88	A-65	B-77
89	A-65	B-94	90	A-66	B-24
91	A-66	B-78	92	A-74	B-78
93	A-79	B-21	94	A-79	B-78
95	A-80	B-78	96	A-82	B-78
97	A-2	B-24			

【0095】尚、上記オキソノール色素は、例えば、特開平10-297103号公報に記載の合成法、あるいは該合成法に準じて合成することができる。

【0096】次に、シアニン色素について詳述する。本発明に用いるシアニン色素は、下記の一般式(III)で表される化合物であることが好ましい。

#### 【0097】

【化40】 $[DYE^+]_n X^{n-}$  (III)

【0098】DYEで表されるシアニン色素陽イオンは、陰イオン性の置換基を有することのない1価の陽イオンを表す。また $X^{n-}$ は、n価の陰イオンを表し、nは2以上の整数を表す。即ち、 $X^{n-}$ は、2価以上の多価有機陰イオンを表す。 $X^{n-}$ は、2～4価の有機陰イオンであることが好ましく、更に好ましくは、2又は3価の有機陰イオンであり、特に好ましくは、2価の有機陰イオンである。

【0099】 $X^{n-}$ で表される多価の有機陰イオンには、以下のものが含まれる。カルボン酸イオン（例えば、コハク酸イオン、マレイン酸イオン、フマル酸イオン、テレフタル酸イオン）；芳香族ジスルホン酸イオン（例、ベンゼン-1, 3-ジスルホン酸イオン、3, 3'-ビフェニルジスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 6-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 6-ジスルホン酸イオン、1-メチルナフタレン-2, 6-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 7-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 8-ジスルホン酸イオン、2-ナフトール-6, 8-ジスルホン酸イオン、1, 8-ジヒドロキシナフタレン-3, 6-ジスルホン酸イオン、1, 5-ジヒドロキ

シナフタレン-2, 6-ジスルホン酸イオン）；芳香族トリスルホン酸イオン（例、ナフタレン-1, 3, 5-トリスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 3, 6-トリスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 3, 7-トリスルホン酸イオン、1-ナフトール-3, 6, 8-トリスルホン酸イオン、2-ナフトール-3, 6, 8-トリスルホン酸イオン）；芳香族テトラスルホン酸イオン（例、ナフタレン-1, 3, 5, 7-テトラスルホン酸イオン）；脂肪族ポリスルホン酸イオン（例、ブタン-1, 4-ジスルホン酸イオン、シクロヘキサン-1, 4-ジスルホン酸イオン）；ポリ硫酸モノエステル（例、プロピレングリコール-1, 2-ジスルフェート、ポリビニルアルコールポリ硫酸エステルイオン）。

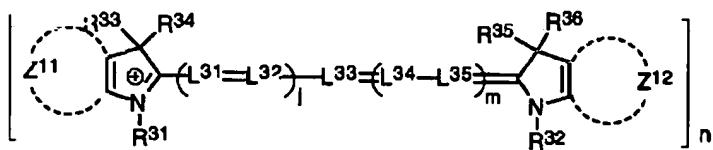
【0100】上記 $X^{n-}$ で表される多価の有機陰イオンは、上記芳香族ジスルホン酸イオン、又は芳香族トリスルホン酸イオンであることが好ましい。特に好ましくは、芳香族ジスルホン酸イオンであり、中でも、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 6-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 6-ジスルホン酸イオン、1-メチルナフタレン-2, 6-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 7-ジスルホン酸イオン、又はナフタレン-2, 8-ジスルホン酸イオンであることが好ましい。最も好ましいものは、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸イオンである。

【0101】上記DYEで表されるシアニン色素陽イオンは、下記の一般式(IV)で表される化合物であることが好ましい。

#### 【0102】

【化41】

一般式 (IV)



【0103】一般式 (IV)において、Z<sup>11</sup>及びZ<sup>12</sup>は、置換基を有していてもよいインドレニン核もしくはベンゾインドレニン核を完成するために必要な原子群を表す。R<sup>31</sup>及びR<sup>32</sup>は各々独立に、アルキル基またはアリール基を表す。R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>、R<sup>35</sup>及びR<sup>36</sup>は各々独立に、アルキル基を表す。L<sup>31</sup>、L<sup>32</sup>、L<sup>33</sup>、L<sup>34</sup>及びL<sup>35</sup>は各々独立に、置換又は無置換のメチン基を表す。またL<sup>31</sup>～L<sup>35</sup>上に置換基を有する場合には、互いに連結して環を形成しても良い。jは0、1又は2を表し、mは0または1を表す。そしてnは、2以上の整数を表す。

【0104】上記インドレニン核もしくはベンゾインドレニン核の置換基（又は原子を含む）としては、ハロゲン原子（特に、塩素原子）、又はアリール基（特にフェニル）であることが好ましい。

【0105】上記R<sup>31</sup>およびR<sup>32</sup>で表されるアルキル基は置換基を有していてもよく、好ましくは炭素原子数1～18（更に好ましくは1～8、特に1～6）の直鎖状、環状、もしくは分岐状の置換基を有していてもよいアルキル基である。R<sup>31</sup>およびR<sup>32</sup>で表されるアリール基は置換基を有していても良く、好ましくは炭素原子数6～18の置換基を有していても良いアリール基である。

【0106】R<sup>31</sup>およびR<sup>32</sup>で表されるアルキル基またはアリール基の置換基の好ましい例としては、以下のものを挙げることができる。炭素原子数6～18の置換又は無置換のアリール基（例えば、フェニル、クロロフェニル、アニシル、トルイル、2,4-ジ-ヘアミルフェニル、1-ナフチル）、アルケニル基（例えば、ビニル、2-メチルビニル）、アルキニル基（例えば、エチニル、2-メチルエチニル、2-フェニルエチニル）、ハロゲン原子（例えば、F、Cl、Br、I）、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アシル基（例えば、アセチル、ベンゾイル、サリチロイル、ピバロイル）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、1-ナフトキシ）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、ブチルチオ、ベンジルチオ、3-メトキシプロピルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、4-クロロフェニルチオ）、アルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル）、アリールスルホニル基（例えば、ベンゼンスルホニル、パラトルエンスルホニル）、炭素原子数1～10

のカルバモイル基、炭素原子数1～10のアミド基、炭素原子数2～10のアシルオキシ基、炭素原子数2～10のアルコキシカルボニル基、ヘテロ環基（例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリルなどの複素芳香族環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピラン環、チオピラン環、ジオキサン環、ジチオラン環などの脂肪族ヘテロ環）。

【0107】上記R<sup>31</sup>およびR<sup>32</sup>は、それぞれ無置換の炭素原子数1～8（好ましくは、炭素原子数1～6、特に炭素原子数1～4）の直鎖状のアルキル基、あるいはアルコキシ基（特に、メトキシ）又はアルキルチオ基（特に、メチルチオ）で置換された炭素原子数1～8（好ましくは、炭素原子数1～6、特に炭素原子数1～4）の直鎖状のアルキル基であることが好ましい。

【0108】上記R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>、R<sup>35</sup>及びR<sup>36</sup>で表されるアルキル基は、好ましくは炭素原子数1～18の直鎖状、分岐状、あるいは環状の置換基を有していてもよいアルキル基である。またR<sup>33</sup>とR<sup>34</sup>及びR<sup>35</sup>とR<sup>36</sup>はそれぞれ連結して環を形成しても良い。置換基として好ましいものは、前記R<sup>31</sup>およびR<sup>32</sup>で表されるアルキル基またはアリール基の好ましい置換基の例として挙げたものを挙げることができる。R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>、R<sup>35</sup>及びR<sup>36</sup>で表されるアルキル基は、それぞれ炭素原子数1～6の直鎖状の無置換のアルキル基（特に、メチル、エチル）であることが好ましい。

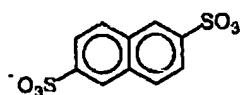
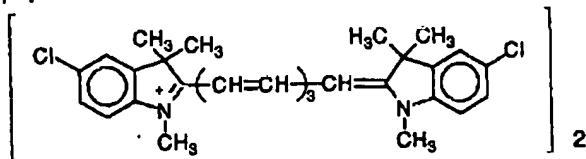
【0109】上記L<sup>31</sup>～L<sup>35</sup>で表されるメチン基は、置換基を有していても良い。好ましい置換基の例としては、炭素原子数1～18のアルキル基、アラルキル基、および前記R<sup>31</sup>およびR<sup>32</sup>で表されるアルキル基またはアリール基の好ましい置換基の例として挙げたものを挙げることができる。これらの中では、アルキル基（例、メチル）、アリール基（例、フェニル）、ハロゲン原子（例、Cl、Br）、アラルキル基（例、ベンジル）が好ましい。特に好ましいのはメチル基である。前記式においては、jが2でmが0である場合、あるいはj、mが、各々独立に0又は1である場合が好ましい。上記L<sup>31</sup>～L<sup>35</sup>上の置換基は互いに連結して環を形成しても良い。好ましい環員数は5員環または6員環であり、特にシクロヘキセン環であることが好ましい。

【0110】以下に、一般式 (III) で表されるシアニン色素の好ましい具体例を挙げる。

【0111】

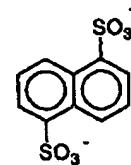
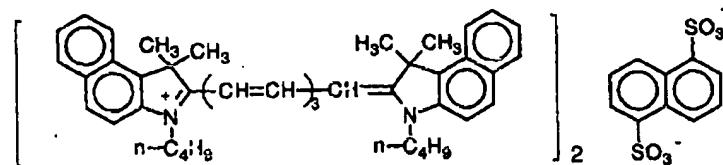
【化42】

III-1



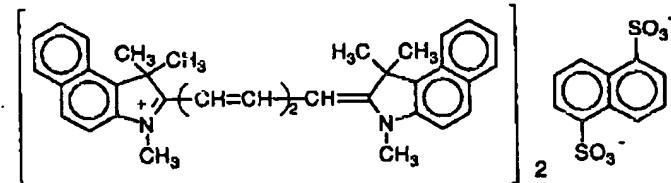
2

III-2



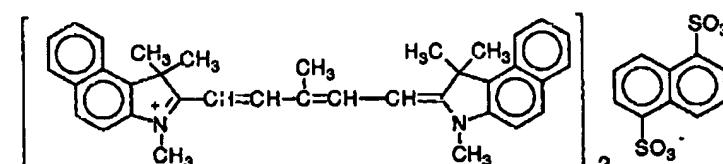
2

III-3



2

III-4

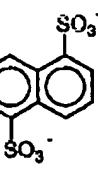
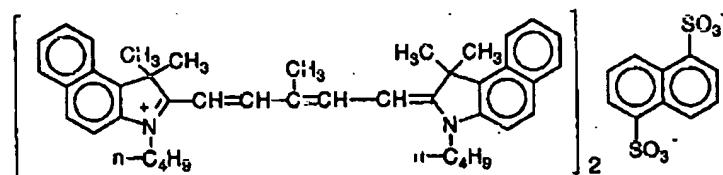


2

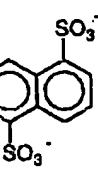
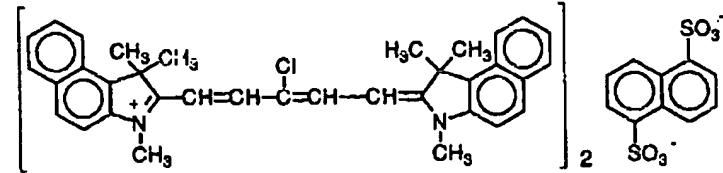
【化43】

[0112]

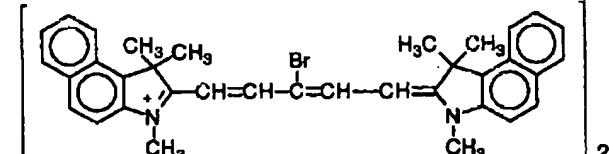
III-5



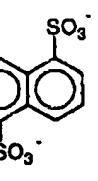
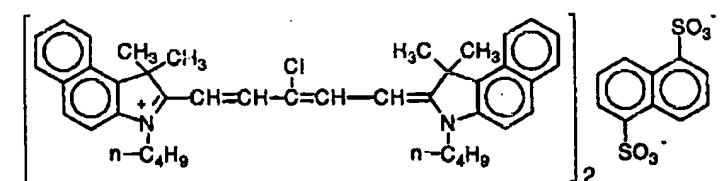
III-6



III-7



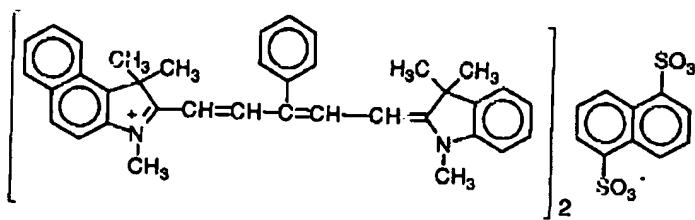
III-8



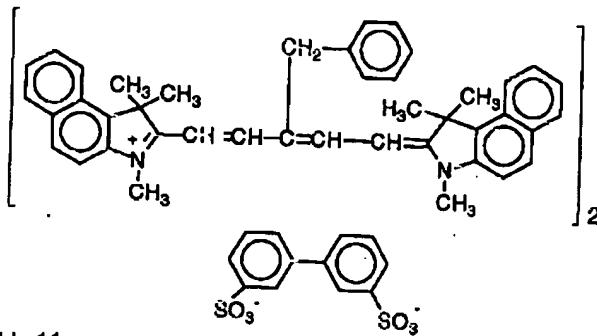
【0113】

【化44】

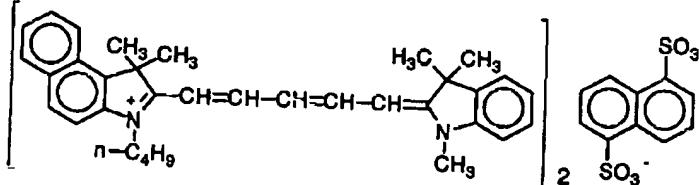
III-9



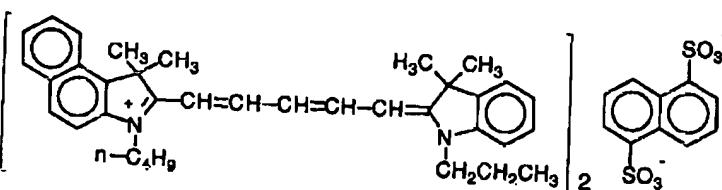
III-10



III-11



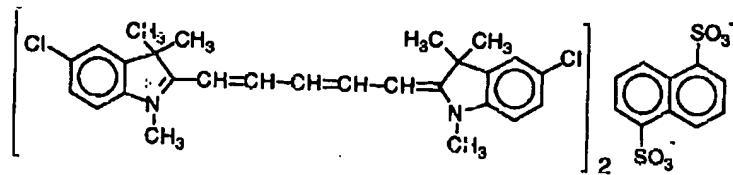
III-12



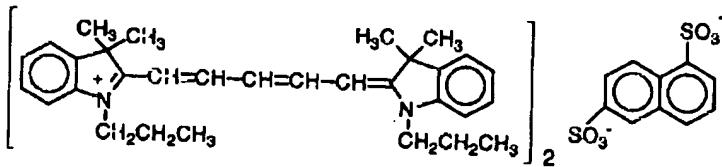
【0114】

【化45】

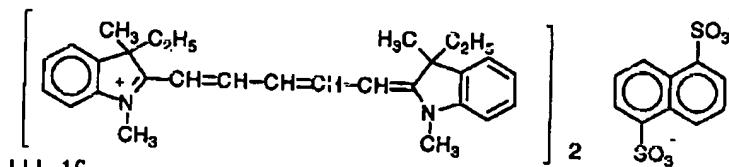
III-13



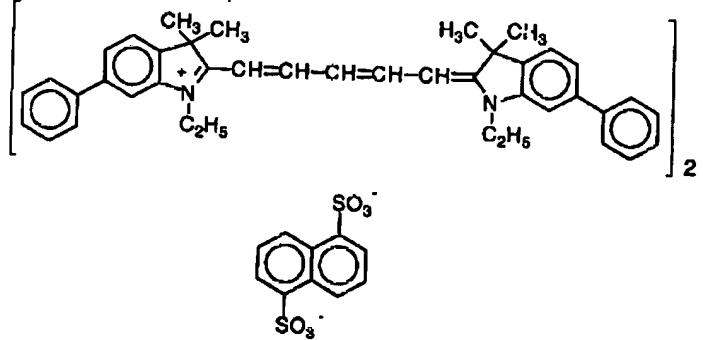
III-14



III-15



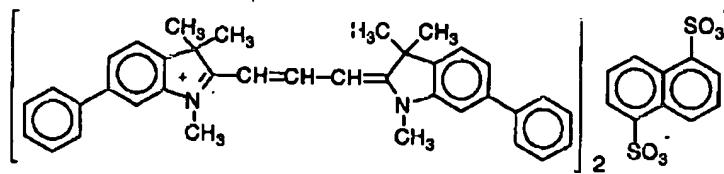
III-16



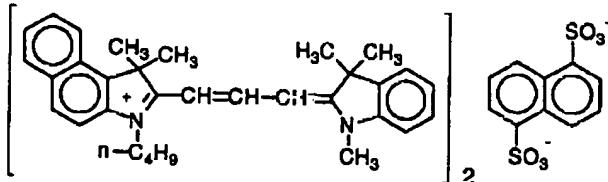
【0115】

【化46】

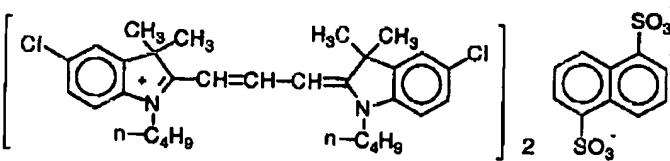
III-17



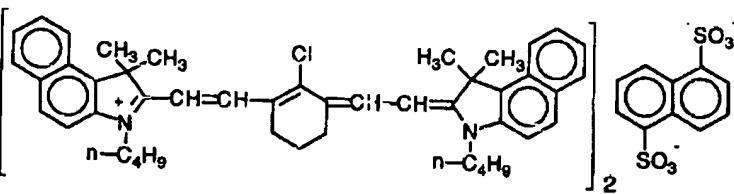
III-18



III-19



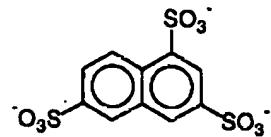
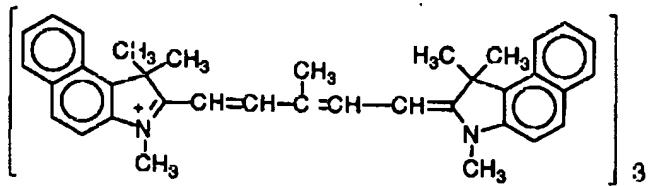
III-20



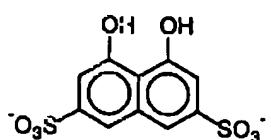
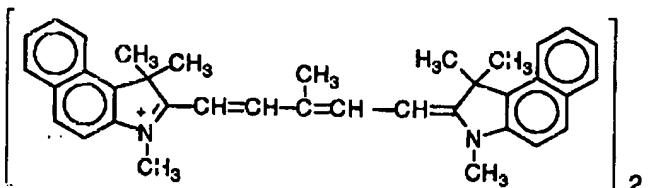
【0116】

【化47】

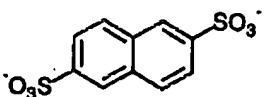
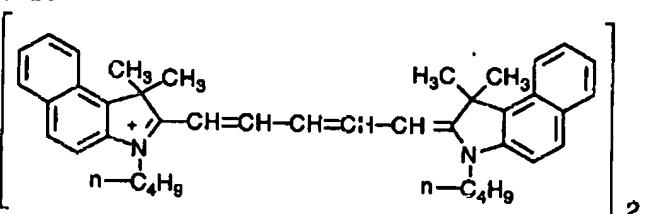
III-21



III-22



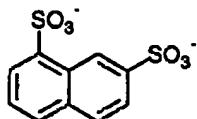
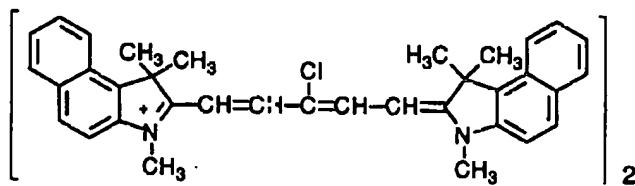
III-23



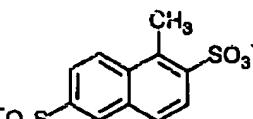
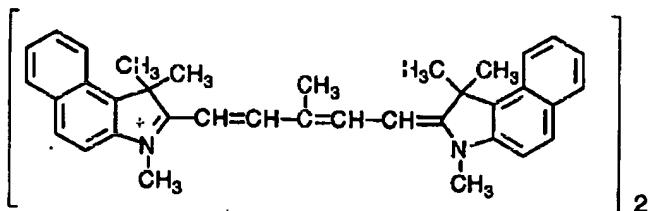
【0117】

【化48】

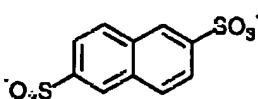
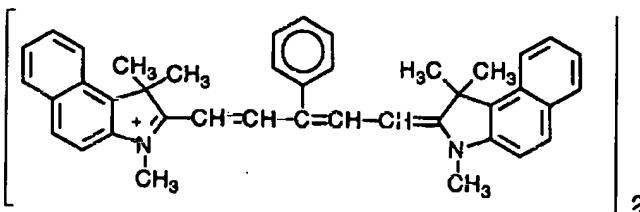
III-24



III-25



III-26



【0118】上記一般式(III)で表されるシアニン色素は、単独で用いても良いし、あるいはまた二種以上を併用しても良い。上記シアニン色素は、特開平11-48615号公報に記載に記載されており、該公報を参照して合成することができる。

【0119】以下に、本発明のDVD-R型の光情報記録媒体の製造法を説明する。本発明のDVD-Rは、所定のトラックピッチでかつ溝の側壁の傾斜角度が、55°～85°の範囲となるように溝の側壁が傾斜したプレグループを有する基板を用い、かつ色素記録層を特定の厚みに形成すること以外は基本的に従来のDVD-Rの製造法を利用して製造することができる。即ち、DVD-Rは、本発明の特徴とする基板上に、特定の厚みの記録層、及び反射層、そして所望により保護層を順に形成した積層体を二枚作成し、該各々の記録層を内側にしてこれらを接着剤等により接合することにより、あるいはまた、該積層体と、該積層体の基板と略同じ寸法の円盤状保護基板とを同様にして接着剤等により接合することにより、製造することができる。以下に詳述する。

【0120】基板（保護基板も含む）は、従来の光情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板材料としては、例えば、ガラス；ポリカーボネート；ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；アモルファスポリオレフィンおよびポリエステル等を挙げることができ、所望によりそれらを併用してもよい。なお、これらの材料はフィルム状としてまたは剛性のある基板として使うことができる。上記材料の中では、耐湿性、寸法安定性および価格などの点からポリカーボネートが好ましい。基板は、その直径が120±3mmで厚みが0.6±0.1mm、あるいはその直径が80±3mmで厚みが0.6±0.1mmのものが一般に用いられる。

【0121】色素記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善および接着力の向上および記録層の変質防止などの目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としては例えば、ポリメチルメタクリレート、

アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリラミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリアロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；およびシランカップリング剤などの表面改質剤を挙げることができる。下塗層は、上記物質を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製したのち、この塗布液をスピンドルコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法を利用して基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は一般に0.005~20μmの範囲にあり、好ましくは0.01~10μmの範囲である。

【0122】基板（または下塗層）上には、前記傾斜角度の側壁を有する凹状の溝（プレグルーブ）が形成されている。本発明に係る凹状の溝は、基板を射出成形あるいは押出成形する際に、予め所定の傾斜角度の側壁を持つように加工された樹脂成型用のスタンパ（金型）を用いて形成することができる。例えば、このようなスタンパは、スタンパの作製工程において、加工用のレーザビームの照射条件（光学的な調整、照射パワー）を調整することによって目的の傾斜角度の側壁となるように加工することで得ることができる。

【0123】凹状の溝の形成は、プレグルーブ層を設けることにより行っても良い。プレグルーブ層の材料としては、アクリル酸のモノエステル、ジエステル、トリエステルおよびテトラエステルのうちの少なくとも一種のモノマー（またはオリゴマー）と光重合開始剤との混合物を用いることができる。プレグルーブ層の形成は、例えば、まず精密に作られた母型（スタンパ）上に上記のアクリル酸エステルおよび重合開始剤からなる混合液を塗布し、更にこの塗布液層上に基板を載せたのち、基板または母型を介して紫外線を照射することにより塗布層を硬化させて基板と塗布層とを固着させる。次いで、基板を母型から剥離することにより得ることができる。プレグルーブ層を設ける場合にも、上記のように、予め所定の傾斜角度の側壁を持つように加工されたスタンパ（金型）を用いることにより、本発明に係る凹状の溝を形成することができる。プレグルーブ層の層厚は一般に、0.05~100μmの範囲にあり、好ましくは0.1~50μmの範囲である。

【0124】本発明に係る凹状の溝が形成された基板上には、前記のような色素からなる記録層が設けられる。色素記録層の形成は、例えば、色素を溶剤に溶解して塗布液を調製し、この塗布液を基板の前記プレグルーブが形成された表面に塗布して塗膜を形成した後、乾燥することにより行うことができる。塗布液の調製に際して

は、退色防止剤を加えることや更に所望により結合剤を加えることができる。

【0125】色素記録層形成用の塗布液の溶剤の例としては、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ジクロルメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド；シクロヘキサンなどの炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル；エタノール、n-プロパン、イソプロパノール、n-ブタノール、ジアセトアルコールなどのアルコール；2,2,3,3-テトラフロロプロパノールなどのフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げができる。上記溶剤は使用する化合物の溶解性を考慮して単独または二種以上を組み合わせて用いることができる。塗布液中には更に酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、及び潤滑剤などの各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

【0126】退色防止剤の代表的な例としては、ニトロソ化合物、金属錯体、ジアンモニウム塩、及びアミニウム塩などを挙げることができる。これらの例は、例えば、特開平2-300288号、同3-224793号、あるいは同4-146189号等の各公報に記載されている。退色防止剤を使用する場合には、その使用量は、色素の量に対して、通常0.1~50重量%の範囲であり、好ましくは、0.5~45重量%の範囲、更に好ましくは、3~40重量%の範囲、特に5~25重量%の範囲である。

【0127】結合剤の例としては、例えばゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；およびポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂；ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル樹脂；ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子を挙げることができる。記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤の使用量は、色素100重量部に対して0.2~20重量部、好ましくは0.5~10重量部、更に好ましくは1~5重量部である。このようにして調製される塗布液中の色素の濃度は一般に0.01~10重量%の範囲にあり、好ましくは0.1~5重量%の範囲にある。

【0128】塗布方法としては、スプレー法、スピンドル

ート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。色素記録層は、スピンドルコート法を利用して形成することが好ましい。色素記録層は、単層でも重層でもよい。本発明の光ディスクの色素記録層の凹状の溝内の厚みは、55～95 nm（好ましくは、60～95 nm、更に好ましくは、65～93 nm）の範囲にある。また、ランド部の色素記録層の厚みは、30～65 nm（好ましくは、35～60 nm、更に好ましくは、38～55 nm）の範囲にあることが好ましい。

【0129】上記記録層の上に、特に情報の再生時における反射率の向上の目的で、反射層が設けられる。反射層の材料である光反射性物質はレーザ光に対する反射率が高い物質であり、その例としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属及び半金属あるいはステンレス鋼を挙げることができる。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Alおよびステンレス鋼である。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組み合わせで、または合金として用いてもよい。好ましくは、Au、Ag、及びこれらの金属を含む合金である。特に好ましくは、Ag、及びAgを含む合金である。反射層は、例えば上記反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングすることにより記録層の上に形成することができる。反射層の層厚は一般には10～800 nmの範囲にあり、好ましくは20～500 nmの範囲、更に好ましくは50～300 nmの範囲である。

【0130】反射層の上には、記録層、及び反射層を物理的および化学的に保護する目的で保護層が設けられていることが好ましい。この保護層は、基盤の記録層が設けられていない側にも耐傷性、耐湿性を高める目的で設けられてもよい。保護層に用いられる材料としては、例えば、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などの無機物質、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等の有機物質を挙げることができる。保護層は樹脂で形成されていることが好ましい。

【0131】保護層は、たとえばプラスチックの押出加工で得られたフィルムを、接着層を介して反射層上及び/または基板上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により保護層を設けてもよい。また、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の場合には、これらを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによって保護層を形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、そのままもしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのちこの塗布液を塗布

し、UV光を照射して硬化させることによって保護層を形成することができる。これらの塗布液中には、更に帶電防止剤、酸化防止剤、UV吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。保護層の層厚は一般には0.1～100 μmの範囲にある。

【0132】以上の工程により、基板上に記録層、及び反射層、そして所望により保護層を設けた積層体を作製することができる。そして得られた二枚の積層体を各々の記録層が内側となるように接着剤等で貼り合わせることにより、二つの記録層を持つDVD-R型の光情報記録媒体を製造することができる。また得られた積層体と、該積層体の基板と略同じ寸法の円盤状保護基板とを、その記録層が内側となるように接着剤等で貼り合わせることにより、片側のみに記録層を持つDVD-R型の光情報記録媒体を製造することができる。接着には、前記保護層の形成に用いたUV硬化性樹脂を用いてもよいし、あるいは合成接着剤を用いてもよい。あるいはまた両面テープなどを用いてもよい。接着剤層は、通常は0.1～100 μm（好ましくは、5～80 μm）の範囲の厚みで設けられる。尚、いずれの態様のDVD-R型の光情報記録媒体においてもその全体の厚みは、1.2±0.2 mmとなるように調製することができる。

【0133】光情報記録媒体に記録した情報をタイトルや図柄を用いて表示しておくことは管理上便利である。そのためには、媒体の表面（記録再生用のレーザ光が照射される側とは反対側の表面）がそのような表示をするのに適した表面であることが必要になる。近年、インクジェットプリンタによる印字法が一般に利用されている。インクジェットプリンタを用いて光情報記録媒体の表面に印字を施す場合には、インクは水性であるために、媒体の表面は親水性であることが必要になる。しかし、光情報記録媒体の表面は通常疎水性である。このため、光情報記録媒体の表面を水性インクが定着し易いよう親水性の表面に改良することが必要になる。このような親水性の印刷面（親水性表面層）を持つ光情報記録媒体については、例えば、特開平7-169700号、同10-162438号などの各公報に種々提案されている。本発明の光情報記録媒体についても親水性表面層を設けることができる。そして、親水性樹脂表面層を設ける場合、該表面層は、紫外線硬化性樹脂（バインダ）中にタンパク質粒子などの親水性有機高分子からなる粒子を分散させた層として構成することが有利である。

【0134】親水性の表面層の下層（保護層など）は通常透明であるため、表面層には、反射層の金属による光沢が現れる。親水性の表面層に印刷を施した場合には、この金属光沢に妨げられて印刷画面が不鮮明になったり、印刷の色相がインク本来の色相で印刷できないなどの問題が伴う。このような問題に対しては、金属光沢を遮蔽することが有効である。金属光沢を遮蔽する方法としては、例えば、親水性表面層に白色、有色の各種の無

機顔料や有機顔料を含有させる方法や、親水性表面層の下面に紫外線硬化性樹脂などのバインダ中に上記顔料を分散させた光遮蔽層を別に設ける方法などが知られており、本発明の光情報記録媒体についてもこれらの方法を利用することができる。

【0135】上記のような親水性表面層には黴の発生を防止するために、防黴剤を含有させててもいい。防黴剤は特に制限はなく、例えば、特開平3-73429号公報、あるいは特開平10-162438号公報に記載のものを使用することができる。代表的な防黴剤の例としては、ベンズイミダゾール系化合物を挙げることができる。防黴剤を使用する場合、その使用量は、通常層1グラム当たり0.2~2.0ミリグラムの範囲の量である。

【0136】本発明のDVD-Rを用いた情報の記録再生方法は、例えば、次のように実施される。DVD-Rを所定の定線速度(CDフォーマットの場合は1.2~1.4m/秒の1倍速)または所定の定角速度にて回転させながら、基板側から半導体レーザ光などの記録用のレーザ光を光学系を通して集光し、照射する。DVD-Rでは、通常2倍速以上の高速回転をさせながらレーザ光が照射される。レーザ光の照射により、記録層の照射部分がその光を吸収して局所的に温度上昇し、物理的あるいは化学的な変化が生じてその光学特性を変えることにより、情報が記録される。記録光としては、可視域のレーザ光、通常600nm~700nm(好ましくは620~680nm、更に好ましくは、630~660n

m)の範囲の発振波長を有する半導体レーザービームが用いられる。また記録光は、NAが0.55~0.7の光学系を通して集光されることが好ましい。最小記録ピット長は、通常0.05~0.7μm(好ましくは、0.1~0.6μm、更に好ましくは、0.2~0.4μm)の範囲である。上記のように記録された情報の再生は、DVD-Rを所定の定線速度で回転させながら記録時と同じ波長を持つ半導体レーザ光を基板側から照射して、その反射光を検出することにより行うことができる。

【0137】

【実施例】以下に、本発明の実施例及び比較例を記載する。

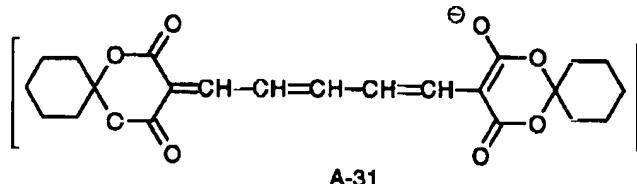
【実施例1】

#### 円盤状基板の作製

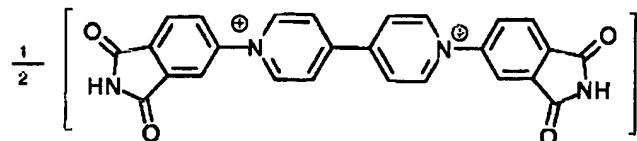
所定のトラックピッチ及び所定の溝形状(プレグループ)となるように作製されたスタンパを内蔵する射出成型機を用いてポリカーボネート製(樹脂商品名:パンライトAD5503、帝人(株))の円盤状樹脂基板(直径120mm、厚さ0.6mm)を作製した。得られた樹脂基板の凹状の溝のトラックピッチは、0.74μm、溝の深さは140nm、溝の幅は300nm、そして溝の側壁の傾斜角度は65°であった(図1参照)。尚、これらの形状の寸法及び角度は、AFMを用いて測定した。

【0138】

【化49】



A-31



B-119

【0139】上記式で示されるオキソノール色素(色素番号31)1.0gを、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール100mLに溶解し、記録層形成用塗布液を調製した。この塗布液を、上記で得た円盤状ポリカーボネート基板のそのプレグループが設けられている表面に、スピンドルコート法により塗布し、乾燥して色素記録層(グループ内の厚さ:90nm、ランド部の厚さ:50nm)を形成した。

【0140】次いで、記録層上にAgをDCマグネットロンスパッタ装置(チャンバー内の雰囲気:アルゴンガス、圧力:0.5Pa)を用いてスパッタして、厚さ約100nmのAgからなる反射層を形成した。更に反射

層上に、UV硬化性樹脂(商品名:SD318、大日本インキ化学工業(株)製)を回転数を300rpm~4000rpmまで変化させながらスピンドルコート法により塗布した。塗布後、その上から高圧水銀灯により紫外線を照射して、硬化させ、層厚8μmの保護層を形成した。保護層表面の硬度は2Hであった。このようにして基板上に、色素記録層、反射層及び保護層が順に設けられた積層体を得た。

【0141】上記で得た二枚の積層体の保護層の表面に、紫外線硬化型アクリレート接着剤(商品名:NX5522、CIBA社製)を接着後の厚さが約40μmとなるように塗布した後、紫外線を照射し、二つの積層体

を貼り合わせた。以上の工程により、本発明に従うDVD-R型の光ディスク(DVD-R)を製造した。

【0142】[実施例2] 実施例1において、凹状の溝の側壁の傾斜角度θが60°の円盤状基板に変更したこと以外は同様にして本発明に従うDVD-Rを製造した。

【0143】[実施例3] 実施例1において、凹状の溝の側壁の傾斜角度θが60°の円盤状基板に変更したこと以外は同様にして本発明に従うDVD-Rを製造した。

【0144】[実施例4] 実施例1において、凹状の溝の側壁の傾斜角度θが50°の円盤状基板に変更したこと、及び色素記録層の厚みを、グループ内の厚みが70nm、ランド部の厚みが40nmとなるように変更したこと以外は同様にして比較用のDVD-Rを製造した。

【0145】[比較例1] 実施例1において、色素記録層の厚みを、グループ内の厚みが130nm、ランド部の厚みが80nmとなるように変更したこと以外は同様

にして比較用のDVD-Rを製造した。

【0146】[比較例2] 実施例1において、凹状の溝の側壁の傾斜角度θが50°の円盤状基板に変更したこと以外は同様にして比較用のDVD-Rを製造した。

【0147】[光情報記録媒体としての評価] 得られた実施例及び比較例の光ディスクに、OMT2000(パルステック社製)を用いて波長635nmのレーザ光をNA0.60のピックアップを用い、定線速度4.5m/秒で、8-16変調信号を記録パワーを3~10mWまで変化させて最適記録パワーで記録した。その後、DDU1000(パルステック社製)を用いて波長650nmのレーザ光をNA0.60のピックアップを用い、定線速度4.5m/秒、0.5mWのレーザパワーで記録信号を再生し、トラッククロスを測定した。トラッククロスは、大きな値ほどクロストークが生じにくいくことを示す。評価結果を表2に示す。

【0148】

【表4】

表2

	溝の側壁の 傾斜角度(θ)	色素記録層の膜厚(nm) グループ部	トランク ランド部	クロス
実施例1	65°	90	50	0.20
実施例2	60°	90	50	0.22
実施例3	75°	90	50	0.25
実施例4	65°	70	40	0.21
比較例1	65°	130	80	0.11
比較例2	50°	90	50	0.12

【0149】表2の結果から、凹状の溝の側壁を大きな傾斜角度とし、かつ色素記録層の厚みのを薄く形成した本発明に従うDVD-R(実施例1)の場合には、トラッククロスが大きくなり、クロストークが生じにくくなることがわかる。一方、比較例1のDVD-Rのように、凹状の溝の側壁が本発明で規定するような比較的急な傾斜角度を有しているが、色素記録層のグループ内の厚みが比較的厚く形成されている場合や、比較例2のDVD-Rに見られるように、色素記録層の厚みが薄い場合でも凹状の溝の側壁の傾斜角度が緩い基板を用いた場合にはトラッククロスは小さくなり、クロストークが生じやすくなることがわかる。

【0150】

【発明の効果】本発明に従い、凹状の溝の側壁が急な傾

斜角度を持つプレグループが形成された基板を用い、該溝内の色素記録層の厚みを薄く形成することにより、クロストークが生じにくく、従って、エラーの発生の少ない高い信頼性を有するDVD-R型の光情報記録媒体を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のDVD-R型の光情報記録媒体の円盤状基板上に設けられた凹状の溝の拡大断面図である。

【符号の説明】

- 1 円盤状基板
- 2 凹状の溝(プレグループ)
- 3 凹状の溝の底面
- 4 凹状の溝の側壁(内周側)
- 5 凹状の溝の側壁(外周側)

【図1】

